

**Polyfunktionelle Nitrile aus Diaminomaleonitril
und deren Umsetzung zu mono-, bi- und
polycyclischen N_2O_2 - und N_4 -Chelaten**

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
HANS-WERNER ROTHKOPF
aus Düren

Berlin 1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Polyfunktionelle Nitrile aus Diaminomaleonitril
und deren Umsetzung zu mono-, bi- und
polycyclischen N_2O_2 - und N_4 -Chelaten**

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin



vorgelegt von
HANS-WERNER ROTHKOPF
aus Düren

Berlin 1976



1. Gutachter: Prof. Dr. D. Wöhrle
2. Gutachter: Prof. Dr. G. Manecke

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.1976

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. D. Wöhrle, der diese Arbeit anregte und förderte. Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. G. Manecke für sein Interesse und für seine freundliche Unterstützung danken.

Dem Fonds der Chemischen Industrie bin ich für gewährte finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	7
2.	Überblick über Reaktionen und Eigenschaften des Diaminomaleonitrils (DMD) und des Diiminosuccinonitrils (DISN)	10
2.1.	Diaminomaleonitril	10
2.1.1.	Synthese und Eigenschaften	10
2.1.2.	Reaktionen des DMD	11
2.2.	Diiminosuccinonitril	17
2.2.1.	Synthese und Eigenschaften	17
2.2.2.	Reaktionen des DISN	17
3.	Azomethine aus Diaminomaleonitril (DMD) und Aldehyden	21
3.1.	Synthese und Eigenschaften	21
3.2.	Charakterisierung	35
3.2.1.	Infrarot- und Elektronenspektren	35
3.2.2.	¹ H-NMR-Spektren	50
3.2.3.	Massenspektroskopische Untersuchungen	61
3.2.3.1.	Diskussion der unsubstituierten Azomethine <u>I</u>	61
3.2.3.2.	MS-Spektren der substituierten Verbindungen <u>I</u>	68
3.2.3.3.	Massenspektren der Verbindungen <u>II</u>	88
4.	Substituierte 4,5-Dicyanimidazole	95
4.1.	Synthese und Eigenschaften	95
4.2.	Charakterisierung	96
4.2.1.	Infrarot- und Elektronenspektren	96
4.2.2.	¹ H-NMR-Spektren	103
4.2.3.	Massenspektren der 4,5-Dicyanimidazole	105
5.	N,N'-Diacetylimidazoline und Derivate des N-Acetyldiaminomaleonitrils	111
5.1.	Synthese und Eigenschaften	111
5.2.	Charakterisierung	116
5.2.1.	Infrarot- und Elektronenspektren	116
5.2.2.	¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektren	121
5.2.3.	Massenspektren	128
6.	Azomethinmetallkomplexe mit dem DMD-Rest als Zentralbrücke	133
6.1.	Überblick über analoge Systeme	133
6.2.	Orientierende Versuche	134

6.3.	N_2O_2 -Chelate	140
6.3.1.	Synthese und Eigenschaften	140
6.3.2.	Charakterisierung	157
6.3.2.1.	IR- Spektren und UV-Daten	157
6.3.2.2.	Massenspektren	167
6.4.	Polymere N_2O_2 -Chelate und bimere Modellverbindungen	175
7.	Di- und Tetracyanpyrazine	178
7.1.	Synthese und Eigenschaften	178
7.2.	Charakterisierung	183
7.2.1.	Infrarot- und Elektronenspektren	183
7.2.2.	Massenspektren der Di- und Tetracyanpyrazine	185
7.2.2.1.	5,6-Disubstituierte 2,3-Dicyanpyrazine	185
7.2.2.2.	Anellierte Dicyanpyrazine	192
7.2.2.3.	Tetracyanpyrazine und andere Tetracyanheterocyclen	198
8.	Tetraazadiarylendiisindoline und Vorstufen	204
8.1.	Synthese einiger 1,3-Diiminoisindoline	204
8.2.	Hemiporphyrazine	204
8.2.1.	Zwischenstufen der Hemiporphyrzinsynthese	205
8.2.2.	Spektroskopische Charakterisierung	209
8.2.3.	Reaktionen von <u>XXXII</u> mit Diaminen	213
8.2.4.	Ringschlußreaktionen von <u>XXXI</u>	216
9.	Experimenteller Teil	217
10.	Zusammenfassung	242
10.1.	Synthese polyfunktioneller Nitrile aus DMD und seinen Derivaten	242
10.2.	Azomethinmetallkomplexfarbstoffe	249
10.3.	Reaktive Zwischenstufen der Hemiporphyrzinsynthese	254
11.	Literaturverzeichnis	257

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Der Synthese und Untersuchung von niedermolekularen, oligomeren und polymeren Metallchelaten ist sowohl wegen ihrer vielseitigen industriellen Verwendbarkeit als auch aus theoretischer Hinsicht sehr viel Interesse entgegengebracht worden. Innerhalb der Metallchelate sind vor allem die N_4 - und N_2O_2 -Chelate unter vielfältigen Aspekten untersucht und im Industriemaßstab produziert worden. So wurden besonders intensive Untersuchungen über Phthalocyanine, Tetraaza(14)annulene und Metallkomplexe von Schiffischen Basen durchgeführt. Vor allem in Bezug auf ihre Thermostabilitäten, elektrischen Eigenschaften als organische Halbleiter, katalytische Aktivität z.B. bei organisch-chemischen Reaktionen und in der Brennstoffzelle und - nicht zuletzt - auf theoretische Probleme (z.B. Aromatizität, Strukturanalyse usw.) sind zahlreiche Publikationen erschienen (Literatur s. Kap. 6. und 8.)

Innerhalb der Reihe der Phthalocyanine nehmen die Pyridin- und Pyrazinanaloge eine gewisse Sonderstellung ein, da sie z.T. günstigere Eigenschaften (z.B. Dunkelleitfähigkeit) als die Benzoanaloga besitzen¹⁾. Daher ist die Suche nach geeigneten Ausgangsverbindungen zur Synthese derartiger Makrocyclen von Interesse. Insbesondere sind aromatische und heteroaromatische Di- und Tetranitrile als Grundsubstanzen wünschenswert, da deren Umsetzung zu N_4 -Chelaten eine besonders gut bekannte und einfach durchzuführende Methode darstellt.

Innerhalb der Reihe der Pyrazinonitrile stellt die Kondensation von 1,2-Diketonen mit Diaminomaleonitril (DMD) zu Di- und Tetranitrilen eine zweckmäßige Synthesemöglichkeit dar, wie bereits in der - dieser Arbeit z.T. zugrunde liegenden Diplomarbeit⁵⁾ - an einigen Beispielen ausgeführt wurde. Demzufolge ergab sich ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dadurch, daß weitere Umsetzungen des DMD mit Di- und Tetraketonen und die Charakterisierung der dargestellten Nitrile durchgeführt werden sollten. Dabei stand vor allem die massenspektroskopische Untersuchung als Fortführung der in der Diplomarbeit erhaltenen, vorläufigen Ergebnisse im Vordergrund (s. Kap. 7.). Weiterhin sollten andere, praktikable Synthesemöglichkeiten für Pyrazinonitrile gesucht werden. Dazu bot sich eine - 1972 erstmals publizierte - Methode an, bei der durch Umsetzung von 1,2-Diaminobenzol mit dem aus DMD synthetisierbaren Diiminosuccinonitril (DISN) das 2,3-Dicyanchinoxalin erhalten wurde. Dieses Syntheseprinzip sollte dann auch auf die Bildung von Tetracyanpyrazinen übertragen werden.

Die Tendenz zur Bildung von Makrocyclen aus Di- und Tetranitrilen ist außerordentlich groß. Daher gelang die Synthese von Zwischenprodukten der Ringbildung nur in wenigen Fällen. Speziell der Mechanismus der Hemiporphyrazinbildung ist schon mehrfach untersucht worden, wobei der überwiegende Teil der postulierten reaktiven Zwischenstufen bisher nur massenspektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Da sich bei der Hemiporphyrzinsynthese aus einigen der in dieser Arbeit hergestellten Nitrile solche Zwischenstufen nachweisen ließen, schien es sinnvoll, die Bildung des Makrocyclen nochmals zu untersuchen. In diesem Zusammenhang stellte sich die Aufgabe, diese reaktiven Stufen der Hemiporphyrzinbildung durch Variation der Versuchsbedingungen z.T. erstmals zu isolieren und zu charakterisieren. Diese könnten weiterhin als Ausgangsverbindungen zur Synthese neuartiger symmetrisch und unsymmetrisch aufgebauter Komplexe vielseitig verwendbar sein. Eine Übersicht über die bisher bekannten Untersuchungen zu diesem Themenkreis wird in Kap. 8. gegeben.

Abgesehen von der Möglichkeit, aus DMD Pyrazinderivate zu synthetisieren, stellt dieses eine außerordentlich vielseitig einsetzbare Grundsubstanz dar. Daher war die Untersuchung von weiteren Reaktionsmöglichkeiten des DMD zur Darstellung von polyfunktionellen Nitrilen ein weiterer wichtiger Schwerpunkt dieser Arbeit. Die Charakterisierung der erhaltenen Produkte sollte auch in diesen Fällen unter besonderer Berücksichtigung der massenspektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden, was in einigen Fällen die Synthese von verschiedenen isomeren und markierten Verbindungen einschloß (s. Kap. 3.)

Untersuchungen über chelatbildende Eigenschaften von Derivaten des DMD sind bisher nicht durchgeführt worden. Als 1,2-Diaminobenzolanalogen sollten z.B. geeignete Schiffsche Basen des DMD Chelatbildner darstellen. Dies wurde bisher deshalb nicht versucht, weil eine Kondensation der beiden Aminogruppen des DMD für nicht durchführbar gehalten wurde. Daher sind auch oligomere und polymere Schiffsche Basen aus DMD und deren Metallchelate bisher unbekannt. Da Azomethinmetallkomplexe von erheblicher Bedeutung sind, wie zahlreiche Publikationen und Patentschriften zeigen, waren grundlegende Arbeiten zu diesem Problemkreis von Interesse. Einen Überblick über Darstellungsmethoden und Anwendungsmöglichkeiten bekannter Azomethinkomplexe gibt Kap. 6..

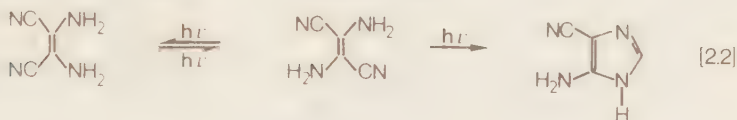
In der Zeit, in der die Untersuchungen zu dieser Arbeit durchgeführt wurden, hat die Chemie der tetrameren Blausäure (DMD) einen beachtlichen Aufschwung erfahren. Besonders seit 1972 sind aus dem Arbeitskreis um W. BEGLAND zahlreiche Publikationen erschienen. Die inzwischen gefundenen Reaktionsmöglichkeiten des DMD sind in dem nachfolgenden Übersichtskapitel (Kap. 2.) aufgezeigt. Ein wesentlicher Aspekt ist dabei eine Darstellung der präparativen Möglichkeiten. Einige Ergebnisse sind jedoch kritisch zu bewerten, da die zugehörigen Arbeiten z.T. als vorläufige Kurzpublikationen erschienen sind, während die angekündigten weiterführenden Veröffentlichungen noch nicht zugänglich sind.

Zeichenerklärung:

Ab Kap. 3. sind Substanzklassen mit römischen Ziffern, die Verbindungen innerhalb der Substanzklasse mit arabischen Ziffern bezeichnet (z.B. IV.1).

[] = Schema; z.B. [6.1] = erstes Schema in Kap. 6.. Tabellen und Abbildungen sind analog beziffert (z.B. Tab. 6.1, Abb. 6.1).

Diesem kommt als Vorstufe zur Purinsynthese besondere Bedeutung zu^{1) 14)}.

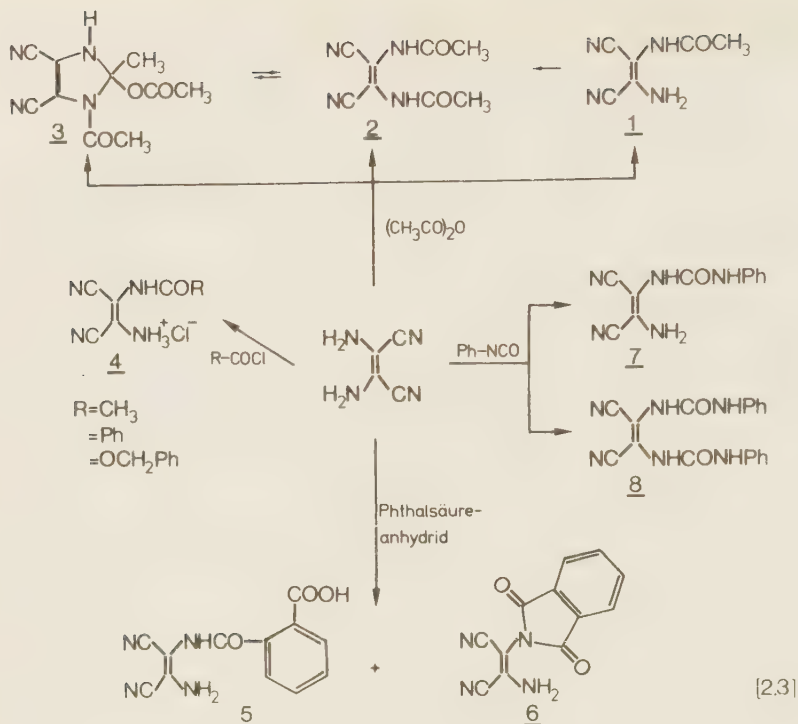


2.1.2. REAKTIONEN DES DMD

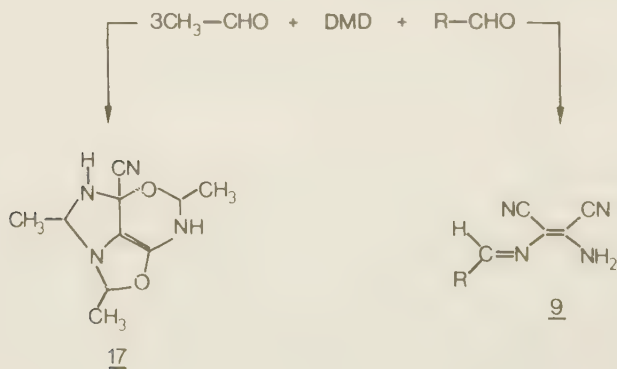
Die Reaktionen des DMD mit Carbonylverbindungen sind bisher in einigen Fällen ausführlich untersucht worden. Demnach zeigt das DMD wegen des starken (-M)-Effektes der Nitrilgruppen sehr viel schwächer ausgeprägte nucleophile Eigenschaften als andere 1,2-Diaminoverbindungen (s. Kap. 3.1., 6.2.)^{4) 5) 6)}.

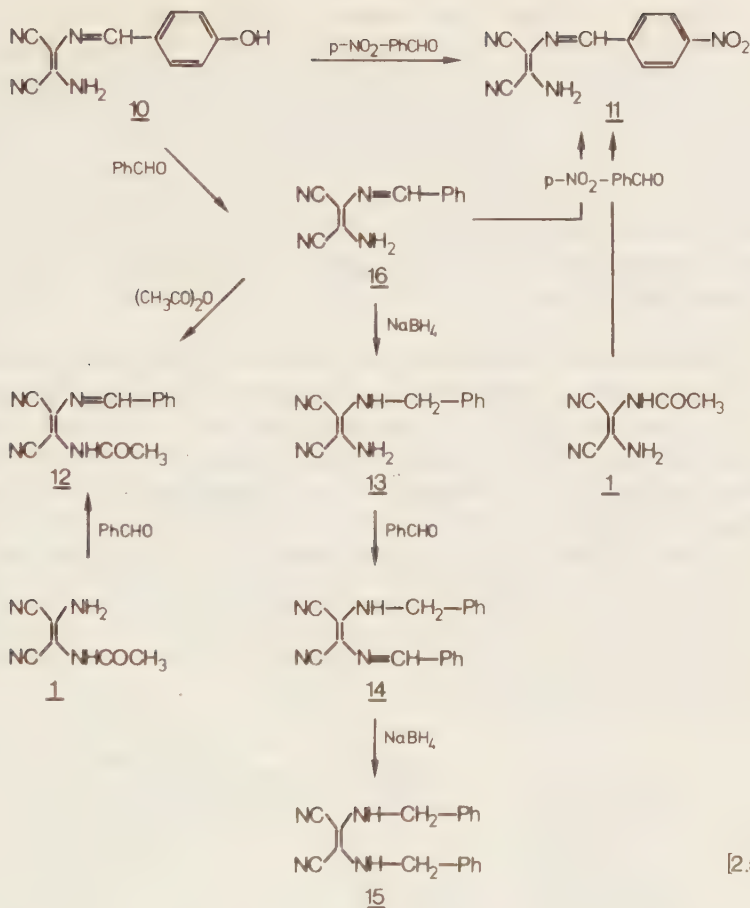
Daher lassen sich nach [2.3] bei der Reaktion mit Säureanhydriden und Säurechloriden - in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen - verschiedene Amide synthetisieren. So entsteht z.B. mit Acetanhydrid unter milden Bedingungen das N-Acetyldiaminomaleonitril (1), während bei energischer Acetylierung das N,N'-Diacetyldiaminomaleonitril (2) bzw. ein cyclisches Amid 3 darstellbar ist^{6) 7) 8) 9)}. Die verschiedenen Amide lassen sich ineinander überführen nach [2.3]. Mit Säurechloriden werden nur die entsprechenden Monosubstitutionsprodukte 4 erhalten^{2) 6) 8)}, da durch die Hydrochloridbildung ein zweiter Additions-Eliminierungsschritt unterbunden wird. Nach Neutralisation von 4 entstehen Amide analog Struktur 1. Bei der Reaktion mit Bernsteinsäure- und Maleinsäureanhydrid ergeben sich Amide mit freien Säurefunktionen (analog 5 in [2.3]), während bei der Umsetzung mit Phthalsäureanhydrid zusätzlich zu 5 das Phthalimidderivat 6 entsteht¹⁰⁾. Ebenso lassen sich Mono- bzw. Diurethane (7 und 8) durch Addition von Phenylisocyanat gewinnen¹⁰⁾.

Durch Kondensation mit Aldehyden können Aldimine hergestellt werden, wobei sich nach [2.4] immer nur die Monokondensationsprodukte 9 synthetisieren ließen^{7) 8) 10) 18) 25)}. Die Stabilität dieser Schiffischen Basen ist abhängig von der Struktur des eingesetzten Aldehyds⁸⁾. Daher kann der Aldehydrest des Aldimins durch einen anderen ersetzt werden, wenn die Substituenten des neu eintretenden Aldehydrestes einen stärkeren Elektronenzug auf die Carbonyl-



gruppe ausüben. Demnach ersetzt Benzaldehyd den p-Hydroxyaldehyd im N-(4-Hydroxybenzyliden)-diaminomaleonitril (10 in [2.5]), während p-Nitrobenzaldehyd sowohl gegen p-Hydroxybenzaldehyd als auch gegen Benzaldehyd ausgetauscht werden kann (11 in [2.5]).





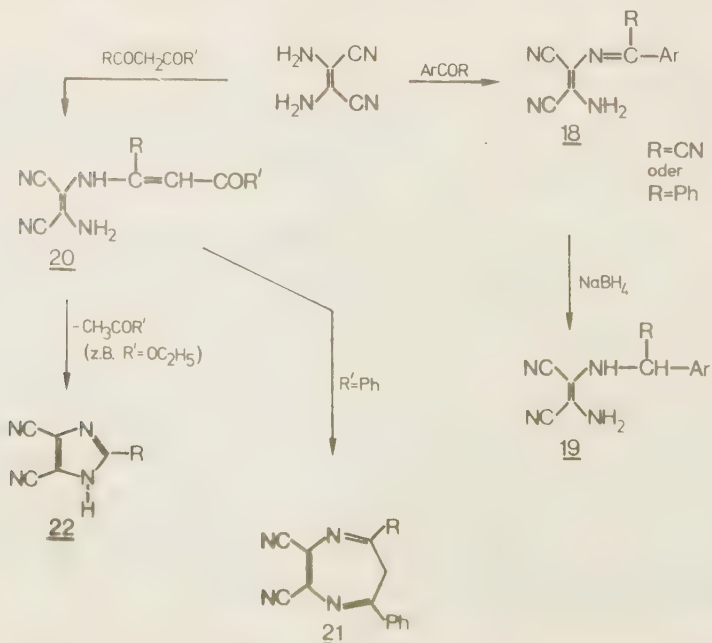
[2.5]

Diese Austauschreaktion ist mit den Dipolmomenten der entsprechenden Aldehyde korrelierbar. Der Aldehyd mit dem höheren Dipolmoment wird bei der Aldiminbildung bevorzugt. In ähnlicher Weise substituiert Benzaldehyd den Isobutyraldehyd. Hier wird bei vergleichbaren Dipolmomenten die Schiffsche Base mit der ausgeprägteren Konjugation gebildet⁸⁾. Auch bei der Reaktion des N-Acetyldiaminomaleonitrils (**1**) mit p-Nitrobenzaldehyd wird ein Austausch zum N-(4-Nitrobenzyliden)-diaminomaleonitril (**11**) beobachtet, während mit Benzaldehyd das N-Acetyl-N'-benzylidendiaminomaleonitril (**12**) erhalten wird⁸⁾. Letzteres ist auch durch eine Acetylierung des N-Benzylidendiaminomaleonitrils (**16**) zugänglich⁷⁾⁸⁾. Die verschiedenen Austauschreaktionen sind irreversibel⁸⁾.

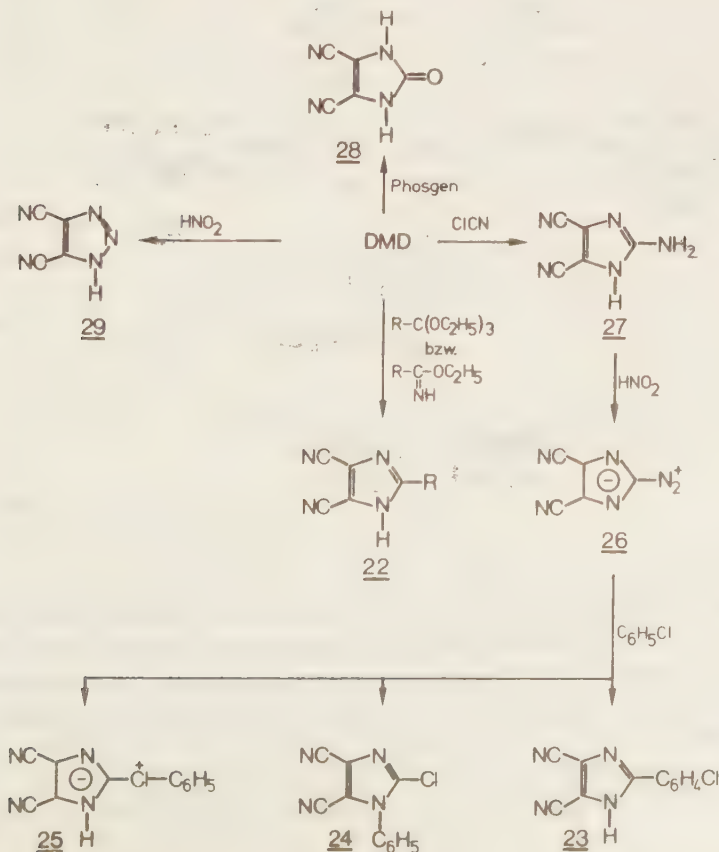
Die Reduktion der Schiffischen Basen mit NaBH_4 ergibt die N-Alkyl- bzw. N-Benzyllderivate des DMD. Aus dem - durch Reduktion von 16 in [2.5] erhaltenen - N-Benzylldiaminomaleonitril (13) kann nunmehr in einer Zweitkondensation mit Benzaldehyd die entsprechende Schiffische Base 14 synthetisiert werden, die nach weiterer Reduktion das N,N'-Dibenzylldiaminomaleonitril (15) ergibt¹⁰⁾.

Mit Acetaldehyd reagiert DMD in Äthanol nicht⁸⁾. Wird die Reaktion jedoch in Wasser bei pH=6.8 durchgeführt, so entsteht ein heterocyclischer Tricyclus (17 in [2.4])²⁶⁾.

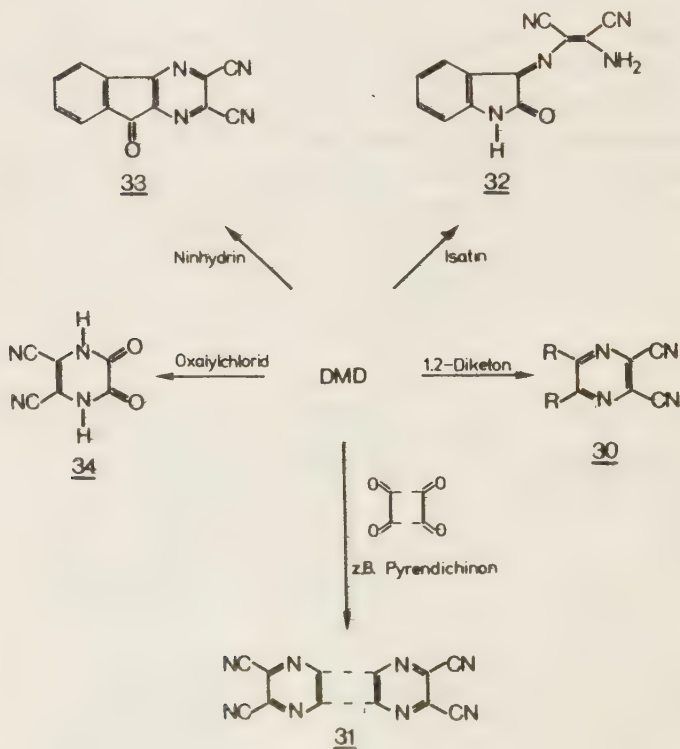
Die Schiffischen Basen aus DMD und Aldehyden sind als Ausgangsprodukte zur Synthese von Heterocyclen von Interesse, wobei bisher nur deren Umsetzung zu 4,5-Dicyanimidazolen in einigen Fällen durchgeführt worden ist⁷⁾¹⁰⁾. Schiffische Basen 18 werden auch bei der Kondensation von DMD mit aromatischen Ketonen oder mit Acylcyaniden in Phosphorpentoxid/Äthanol gebildet ([2.6])³⁴⁾. Die Reduktion von 18 mit NaBH_4 ergibt - analog zur Bildung von 13 in [2.5] - die entsprechenden N-Alkyllderivate 19 des DMD. Durch Reaktion mit β -Ketoestern lassen sich die Enamine 20 synthetisieren, die als Zwischenprodukte zur Darstellung von 1,4-Diazepinen 21 oder 4,5-Dicyanimidazolen 22 Verwendung finden³⁴⁾.



Neben der Umsetzung der Enamine 20 in [2.6] und der Oxidation der Schiffischen Basen 9 in [2.4], werden auch bei der Reaktion von Orthoestern bzw. Iminoäthern (als Hydrochloride) substituierte 4,5-Dicyanimidazole 22 in [2.7] gebildet^{6) 11)}. Andere - in 2-Stellung (23) oder in 1- und 2-Stellung (24, 25) substituierte - Imidazole lassen sich durch Umsetzung des ungewöhnlich stark elektrophil reagierenden Diazo-4,5-dicyanimidazols 26 mit Aromaten, halogenierten Aromaten und 1,2-Dichloräthan gewinnen¹⁶⁾. Als Beispiel ist in [2.7] die Reaktion mit Chlorbenzol aufgeführt. Die Diazo-verbindung wird durch Diazotierung des 2-Amino-4,5-dicyanimidazols (27) hergestellt, welches seinerseits aus DMD und Chlorcyan zu-gänglich ist^{16) 10)}. Das unsubstituierte 4,5-Dicyanimidazol wird durch Umsetzung des DMD mit wasserfreier Ameisensäure über das N-Formyldiaminomaleonitril synthetisiert^{6) 35)}. Aus DMD ist mit Phosgen das 2-Oxo-4,5-dicyanimidazolin (28) zugänglich¹⁵⁾, wäh-rend mit HNO_2 das 4,5-Dicyantriazol (29) entsteht^{2) 12)}.



In Analogie zum 1,2-Diaminobenzol sind aus DMD und 1,2-Dicarbonylverbindungen Dicyanpyrazine 30 synthetisierbar^{4) 5) 6) 17) 24) 25)} nach [2.8]. Entsprechend werden mit Tetraketonen die Tetracyanpyrazine 31 gebildet⁵⁾. Während mit Isatin kein Pyrazin, sondern ein Azomethin 32 gebildet wird^{6) 25)}, entsteht bei der Reaktion mit Ninhydrin der entsprechende Heterocyclus 33²⁴⁾. Das 2,3-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-5,6-dicyanpyrazin (34) wird durch eine Addition-Eliminierungsreaktion von Oxalylchlorid mit DMD gewonnen⁶⁾.



[28]

1,3-Diketone lassen sich nach [2.9] ebenfalls mit DMD kondensieren (s.a. [2.6]). So entsteht z.B. mit Acetylaceton das 6H-1,4-Diazepin (35), welches zum 1,4,5,7-Tetrahydro-6H-1,4-diazepin reduzierbar ist^{10) 25)}. Mit 1,4-Diketonen werden substituierte Pyrrollderivate 36 erhalten¹⁰⁾.



2.2. DIIMINOSUCCINONITRIL

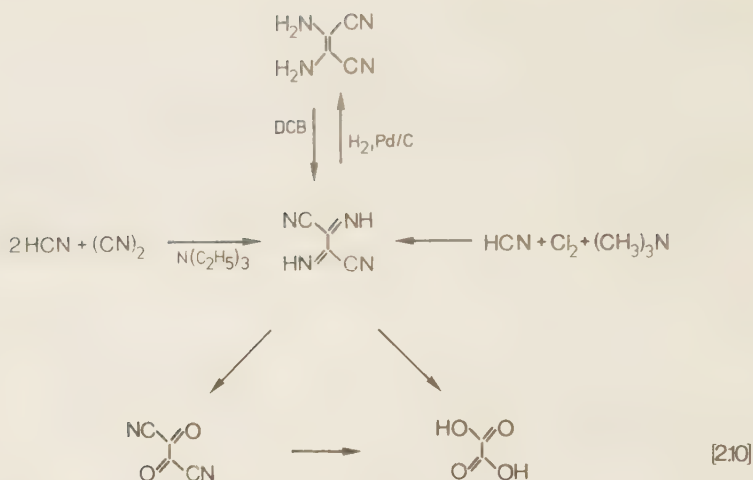
2.2.1. SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN

Durch Oxidation von 1,2-Diaminobenzol entsteht das o-Benzochinon. In Analogie dazu läßt sich DMD mit Dichlor-dicyan-p-benzochinon (DCB) über das Diiminosuccinonitril (DISN) zum Oxalylcyanid umsetzen [2.10]¹⁹⁾²⁰⁾. Das DISN ist mit hoher Ausbeute auch durch basenkatalysierte Addition von HCN an Dicyan synthetisierbar¹⁹⁾²⁰⁾. Während DISN an der Luft stabil ist, wird es in Lösung bei Anwesenheit von Säuren schnell zu Oxalsäure hydrolysiert, wobei zunächst Ammoniak und erst danach Blausäure abgespalten wird. Demnach wird bei der Hydrolyse die Stufe des Oxalylcyanids durchlaufen, welches bei kontrollierter Hydrolyse mit p-Toluolsulfonsäuremonohydrat abgefangen werden kann¹⁹⁾²¹⁾. Da sich Oxalylcyanid schon durch Luftfeuchtigkeit zersetzt, wird zu Reaktionen meistens das DISN eingesetzt.

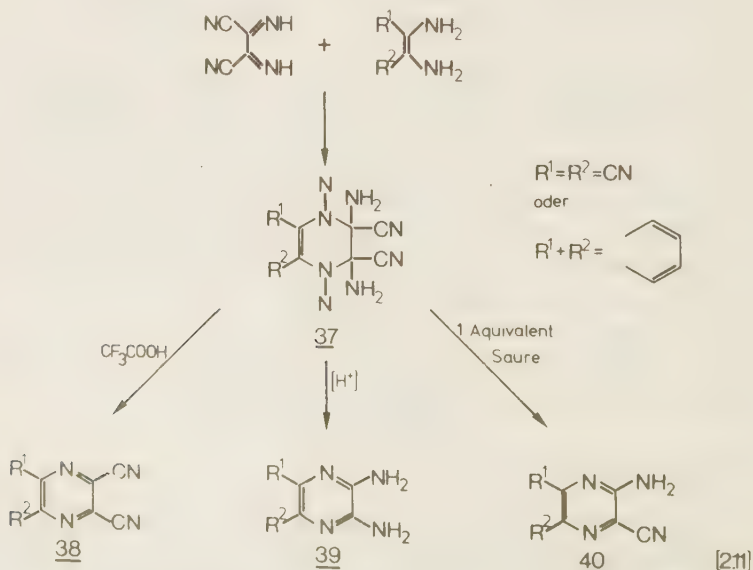
Für das DISN muß nach den ¹H-NMR-Daten und nach Dipolmessungen (1.59 D) eine transoide Struktur angenommen werden¹⁹⁾²⁰⁾.

2.2.2. REAKTIONEN DES DISN

Als 1,2-dicarbonylanaloge Verbindung sollte DISN mit 1,2-Diaminen zu 1,2-Dinitrilen kondensieren¹⁹⁾. Es wurde jedoch festgestellt, daß die Reaktionen nach [2.11] stark von den zugesetzten Säurekonzentrationen abhängig sind²¹⁾²²⁾. Aus DISN und dem eingesetzten Diamin entsteht wahrscheinlich ein - nicht abfangbares - Additionsprodukt 37, das in stark saurem Medium bevorzugt Ammoniak abspaltet und das entsprechende Dinitril liefert (38). Bei Anwesenheit katalytischer Mengen Säure wird Blausäure abgespalten unter Bildung

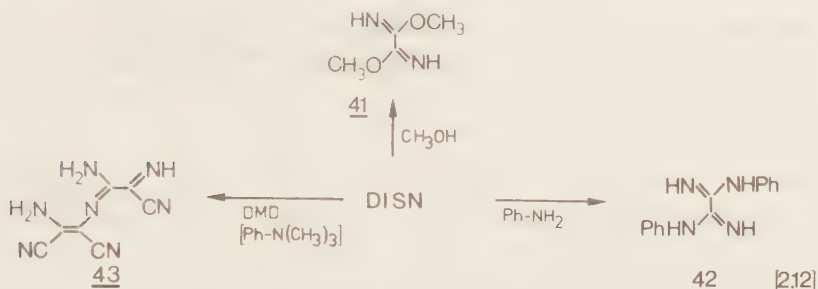


der 1,2-Diaminoverbindung 39. Bei Zugabe eines Äquivalentes an Säure wird bevorzugt das Aminocyanpyrazin 40 gewonnen^{19) 21) 22)}.



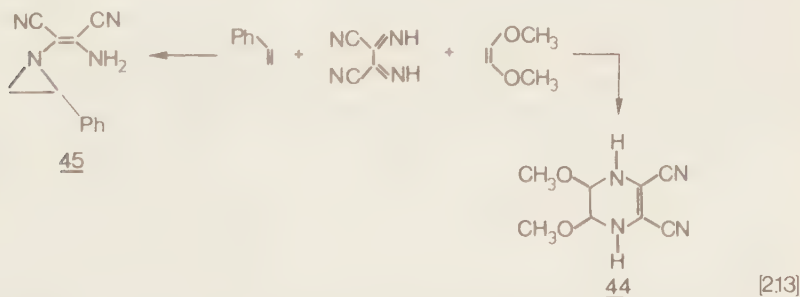
Unter neutralen bzw. schwach basischen Bedingungen reagiert DISN mit Nucleophilen unter Blausäureabspaltung [2.12]. So entstehen mit Methanol bzw. Anilin die Substitutionsprodukte 41 bzw. 42^{19) 20) 22)}. Mit DMD unter Zusatz eines schwach basischen Katalysators

(z.B. N,N-Dimethylanilin) bzw. in Eisessig wird das 3-Aza-1,4-diamino-5-imino-1,2,5-tricyan-1,3-pentadien (43) gebildet²²⁾.



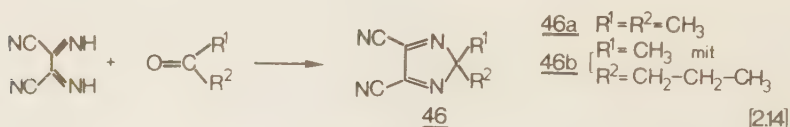
Die angeführten Beispiele zeigen deutlich die Abhängigkeit der Reaktivität des DISN von der Acidität des Reaktionsmediums.

Eine weitere interessante Verwendung findet das DISN als Dienkomponente bei (2+4)-Cycloadditionen mit Dienophilen nach [2.13]. So ergibt sich z.B. mit cis-1,2-Dimethoxyäthylen als Dienophil unter Retention das 5,6-Dicyan-2,3-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydropyrazin (44)^{19) 21) 23)}. Analoge Diels-Alder-Produkte werden mit elektronenreichen Vinylverbindungen z.B. 4-Methoxystyrol oder 2-Vinylfuran gefunden, während mit (-M)- bzw. (-I)-substituierten Styrolen die 2-Amino-3-(2-arylaziridin-1-yl)-maleonitrile 45 erhalten werden²³⁾.

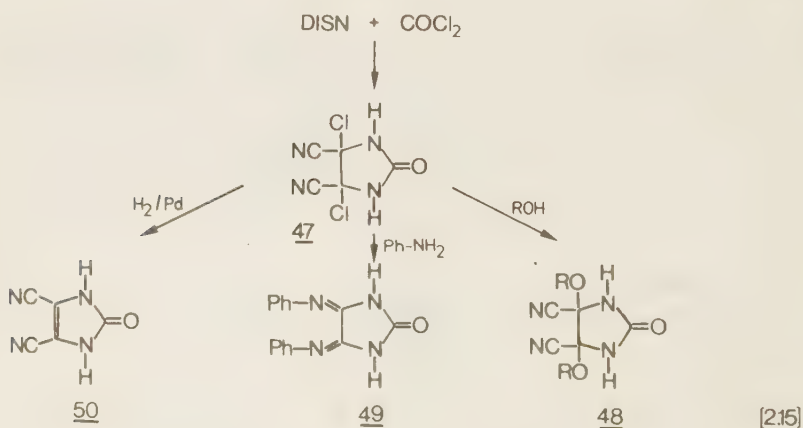


Neben der Synthese von Pyrazinderivaten lassen sich mit DISN auf einfache Weise Fünfringheterocyclen nach [3.14] synthetisieren. So entsteht beim Erhitzen einer Lösung von DISN in Aceton das 2,2-Dimethyl-4,5-dicyanisoimidazol 46a^{19) 21)}. Allerdings ist die Bildung dieser Isoimidazole offenbar aus sterischen Gründen nicht in allen Fällen möglich. So wird mit 2-Pentanon - neben anderen Produkten - das 2-Methyl-2-propyl-4,5-dicyanisoimidazol 46b gefunden,

während bei Verwendung von 3-Pentanon kein Isoimidazol entsteht²¹⁾.



Die Umsetzung des DISN mit Phosgen ergibt nach [2.15] das hydrolyseempfindliche 4,5-Dicyan-4,5-dichlor-2-imidazolidon (47), welches mit Alkoholen die 4,5-Dicyan-4,5-dialkoxy-2-imidazolidone 48, mit Anilin das 4,5-Bis-(phenylimino)-2-imidazolidon 49 und bei Reduktion mit Wasserstoff das 4,5-Dicyanimidazol 50 bildet^{19) 20)}. Letzteres ist auch aus DMD mit Phosgen zugänglich¹⁵⁾.

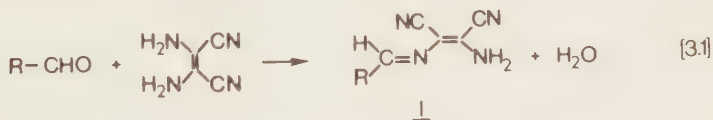


3. AZOMETHINE AUS DIAMINOMALEONITRIL (DMD) UND ALDEHYDEN

3.1. SYNTHESSEN UND EIGENSCHAFTEN

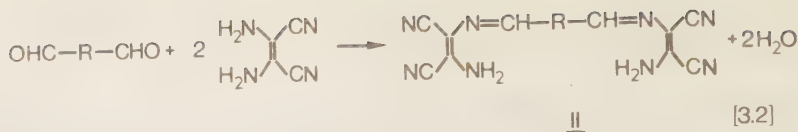
Diaminomaleonitril kann mit Aldehyden nach [3.1] zu Schiffschen Basen der Struktur I kondensiert werden (s. Kap. 2.1.2.). Diese sind als Ausgangsprodukte u.a. zur Synthese von heteroaromatischen 1,2-Dinitrilen und - wie in dieser Arbeit später ausgeführt - niedermolekularen und polymeren metallhaltigen Komplexfarbstoffen vielseitig verwendbar.

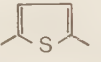
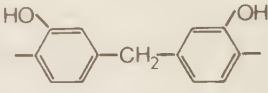
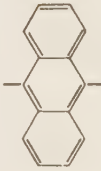
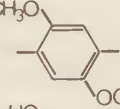
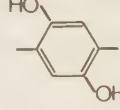
Obwohl einige Azomethine aus DMD bereits bekannt sind (s. Literaturhinweise in Tab. 3.1), wurde bisher eine ausführliche Untersuchung mit Hilfe der spektroskopischen Methoden - insbesondere der Massenspektroskopie - nicht durchgeführt. Daher sollten in dieser Arbeit die unvollständigen Angaben zur Darstellung und Charakterisierung einiger der bereits bekannten Imine zunächst überarbeitet und ergänzt und dann DMD mit zahlreichen weiteren substituierten aromatischen und heteroaromatischen Aldehyden umgesetzt werden (I.1 - I.41 in Tab. 3.1).



Neben der Umsetzung der monofunktionellen Aldehyde sollten weiterhin die Reaktionsfähigkeiten von Dialdehyden in Bezug auf deren Kondensation mit DMD überprüft werden. Daher wurde DMD mit verschiedenen aromatischen und heteroaromatischen Dialdehyden analog [3.2] umgesetzt. So konnten die entsprechenden Schiffschen Basen II nach [3.2] in Äthanol mit katalytischen Mengen Säure in guten Ausbeuten erhalten werden (Tab. 3.2). Die Umsetzung des Terephthalaldehyd mit DMD wurde inzwischen ohne nähere Charakterisierung des entsprechenden Azomethins II.1 beschrieben¹⁰⁾.

Die Kondensation des DMD mit Aldehyden wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Danach ergeben die jeweiligen aromatischen und heteroaromatischen Monoaldehyde die Schiffschen Basen I bereits in Äthanol mit guten Ausbeuten (Methode A in Tab. 3.1). Da die Azomethinbildung jedoch als säurekatalysierte Kondensation des Nucleophils DMD an die Carbonyle erklärt werden kann, ergibt sich - unabhängig von Art und Stellung der Substituenten - durch Zusatz von katalytischen Mengen Säure (Methode C) eine be-



	R		R		R
<u>II.1</u>		<u>II.4</u>		<u>II.6</u>	
<u>II.2</u>		<u>II.5</u>		<u>II.7</u>	
<u>II.3</u>				<u>II.8</u>	

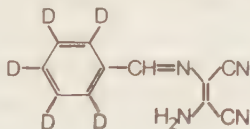
trächtliche Reaktionsgeschwindigkeitserhöhung und Ausbeutesteigerung (s. exp. Teil und Tab. 3.1). Da die Basizitätskonstante des DMD zu $\text{pK}_\text{B} > 11.5$ gemessen wurde, kann eine optimal katalysierende Wirkung nur mit einer starken Mineralsäure erreicht werden (z.B. Schwefelsäure). Die Durchführung der Kondensation in Eisessig (Methode B) erwies sich zur Darstellung von I und II daher auch als weniger vorteilhaft. Methode B ist jedoch zur sofortigen Weiterverarbeitung der Azomethine im Sinne einer Eintopfreaktion zur Synthese der 4,5-Dicyanimidazole und N_2O_2 -Chelate außerordentlich sinnvoll (Kap. 4. und 6.). Die Schiffschen Basen II wurden ebenfalls nach Methode C aus Dialdehyden mit Schwefelsäure als Katalysator synthetisiert.

Die Darstellung des N-(4-Amino)- bzw. N-(2-Aminobenzyliden)diaminomaleonitrils (I.40 bzw. I.41) wurde nach einer Variation der Methode C durchgeführt. Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Aminoaldehyde neigen unter Bildung von polymeren Azomethinen bzw. trimeren und tetrameren Makrocyclen zur Selbstkondensation. Bei der Synthese des 4-Aminobenzylidenderivates I.41 wurden die monomeren Anteile zunächst in Gegenwart eines hohen Überschusses an DMD in Äthanol kondensiert. Anschließend erfolgte durch Zugabe von Säure die weitere Reaktion zu I.41 und die Polymerisation der nicht umgesetzten monomeren und oligomeren Anteile, um eine einfache Abtren-

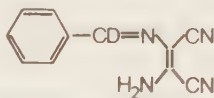
nung von I.41 zu ermöglichen (s. exp. Teil).

Zur Darstellung von I.40 wurde anders verfahren. Hier erfolgte die Abtrennung der im käuflichen 2-Aminobenzaldehyd enthaltenen oligomeren Anteile durch Auflösen des Monomeren in der Kälte in Äthanol. Durch Rückwaage des unlöslichen Anteils ließ sich die effektive Einwaage an Aldehyd bestimmen. Die äthanolische Lösung wurde dann über mehrere Stunden unter kräftigem Rühren in eine siedende Lösung von DMD (im Überschuß) in Äthanol und katalytischen Mengen Säure eingetroppt. Unter diesen Bedingungen ließ sich eine Selbstkondensation vermeiden und eine Ausbeute von 65% an I.40 erhalten.

Die Analyse der ^{13}C -NMR-Daten und der Fragmentierungsmechanismen in den Massenspektren der Schiffischen Basen I und II erforderte die Synthese von deuterierten Azomethinen.



I.1.d₅



I.1.d₁

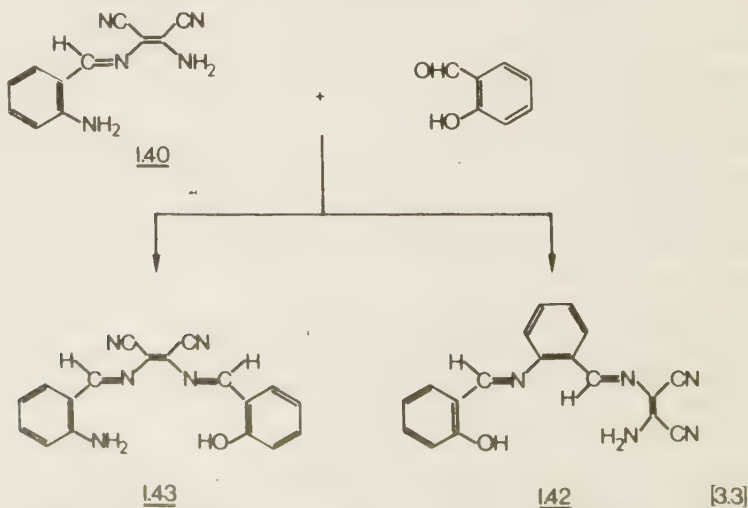
Das N-(Benzyliden-d₅)-diaminomaleonitril (I.1.d₅) wurde aus kommerziell verfügbarem Benzaldehyd-d₅ analog zur Synthese von I.1 dargestellt. Im ^1H -NMR-Spektrum des I.1.d₅ werden keine Aromatenabsorptionen mehr gefunden, was auf einen mindestens 95%igen Deuterierungsgrad schließen läßt.

Der Benzaldehyd-d₁ ließ sich aus dem Benzaldehyd-d₁-bisulfitaddukt synthetisieren, welches seinerseits durch Reduktion von Benzil mit Lithiumaluminiumdeuterid und anschließender Glykolspaltung mit Bleitetraacetat zugänglich ist³⁶⁾. Aus dem Bisulfitaddukt wurde der Aldehyd mit Natriumcarbonat freigesetzt, die wässrige Phase mit Äther extrahiert und - nach Entfernung des Äthers im Vakuum - mit DMD unter Säurekatalyse wie oben beschrieben zu I.1.d₁ kondensiert. Im ^1H -NMR-Spektrum wird keine (=CH)-Absorption mehr gefunden (mindestens 95%ige Deuterierung).

Nach [3.1] können aus DMD und Aldehyden nur Monokondensationsprodukte I erhalten werden. Daher lassen sich - im Gegensatz zu anderen 1,2-Diaminen - auch keine polymeren Schiffischen Basen durch Umsetzung mit Dialdehyden unter den bisher diskutierten Reaktionsbedingungen darstellen. Die eingeschränkte Reaktivität der Aminogruppen im DMD ist bedingt durch den starken (-M)-Effekt der Ni-

trilgruppen. Dieser vermindert die Nucleophilie der Aminogruppen erheblich. Dieses zeigt sich deutlich im pK_B -Wert, im pH-Wert einer wässrigen Lösung und im sehr hohen Dipolmoment des DMD(s.a. Kap. 2.1.1.). Nach dem ersten Kondensationsschritt nach [3.1] wird durch die damit verbundene Vergrößerung des mesomeren Systems unter Einbeziehung der zweiten Aminogruppe deren Lewisbasizität nochmals verringert und eine Zweitkondensation verhindert. Bei der Kondensation mit 1,2-Diketonen wird durch den Gewinn an Resonanzenergie bei der Bildung des Heteroaromaten die Reaktionsträgheit der zweiten Aminogruppe überwunden.

Der Reaktivitätsunterschied zwischen einer Aminogruppe an einem Benzolring und der eines Diaminomaleonitrilrestes in einer Schiff-schen Base läßt sich experimentell nachweisen. Im N-(2-Aminobenzyliden)-diaminomaleonitril (I.40) sind die beiden unterschiedlichen Aminogruppen im gleichen Molekül vorhanden. Bei der Reaktion von I.40 mit Salicylaldehyd können nach [3.3] drei verschiedene Reaktionsprodukte entstehen: I.42, I.43 und eine Verbindung, bei der beide Aminogruppen mit Salicylaldehyd kondensiert sind. In einem orientierenden Versuch wurde festgestellt, daß letzteres ausgeschlossen werden kann, aufgrund des massenspektroskopisch ermittelten Molekulargewichts ($M^+ = 315$) und der IR-Daten.

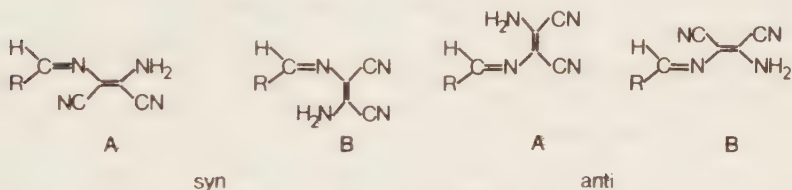


Im IR-Spektrum des Kondensationsproduktes treten die Banden der NH_2 -Valenzschwingung ($3450 - 3180\text{ cm}^{-1}$) und der (C-O-H)-Schwingung bei 1280 cm^{-1} auf. Da weiterhin zwei (C≡N)-Valenzschwingungen bei 2240 und 2200 cm^{-1} gefunden werden, kann I.43 ausgeschlossen werden.

da dafür nur eine Nitrilschwingung auftreten sollte.

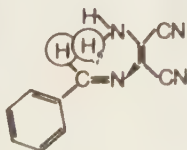
Neben den bisher diskutierten basizitätsvermindernden Einflüssen werden auch - nicht näher spezifizierte - sterische Hindernisse für das Ausbleiben einer Zweitkondensation angenommen⁶⁾. Daher scheint es sinnvoll, die möglichen Strukturen der Schiffischen Basen I anhand von Molekülmodellen zu diskutieren.

Für die Azomethine sind je zwei syn- und anti-Formen möglich:



Mittels Dreiding-Modellen läßt sich erkennen, daß für die beiden syn-Formen starke sterische Hindernisse auftreten müssen, die zu einer Verdrehung des Moleküls unter weitgehender Aufgabe der Konjugation führen. Unter Berücksichtigung der räumlichen Struktur mittels Kalottenmodellen ergibt sich, daß nur eine weitere, dritte syn-Form C möglich ist, in der der Diaminomaleonitrilrest senkrecht zur Ebene der Benzolringes angeordnet ist (Abb.3.1). Das Vorliegen dieser Konformation läßt sich nach den Ergebnissen der Elektronenspektren und der ¹H-NMR-Spektren (s. Kap. 3.2.1, 3.2.2) ausschließen, da dann Absorptionen für zwei getrennte Chromophoren und keine Tieffeld- sondern eine Hochfeldverschiebung der Orthoprotonen des Aromaten und des Methinprotons resultieren sollten.

Die Modelle der möglichen Transform A zeigen, daß eine - im Vergleich zur syn-Form - günstigere Anordnung möglich ist. Dabei wird der DMD-Rest nur wenig aus der Ebene des Benzylidenrestes verdreht. Diese Struktur entspricht der des N-(Benzyliden)-anilins³⁷⁾.



Durch Drehung um die (N-C)-Einfachbindung erhält man die Trans-Form B, die sich spannungsfrei unter Erhaltung der Konjugation konstruieren läßt. Diese Konformation sollte daher bevorzugt eingenommen werden, was durch die spektroskopischen Daten gestützt wird (s. Kap. 3.2.1.).

Die sterisch günstige Transform B verbietet somit nicht die Kondensation mit einem zweiten Aldehydmolekül. Das Ausbleiben der Zweitkondensation ist somit ausschließlich auf die Verringerung der Nucleophilie der zweiten Aminogruppe zurückzuführen. Daher ist mit Säureanhydriden (s. Kap. 2.1.2), deren Reaktivität gegenüber Nucleophilen stärker ausgeprägt als die der Aldehyde ist, die experimentell beobachtete Reaktion mit der freien Aminogruppe zu erwarten. Wird weiterhin die Konjugation des DMD-Restes mit dem Aromaten in I durch Hydrierung der Azomethinbrücke unterbrochen - also der starke (-M)-Effekt der Benzylidengruppe aufgehoben -, so wird eine Zweitkondensation mit einem aromatischen Aldehyd möglich (s. Kap. 2.1.2. [2.5]). Weiterhin konnte in dieser Arbeit erstmals eine Zweitkondensation von I mit einem weiteren Aldehydmolekül erreicht werden, die nur aus der Transform B erfolgen kann (s. Kap. 6.).

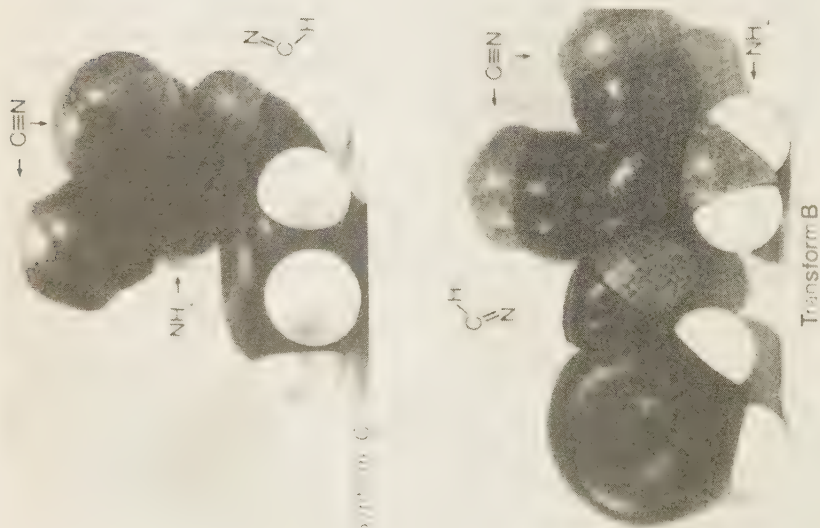


Abb. 3.1 Syn-Form (C) und Trans-Form (B) des Azomethins I.1

Tab. 31. Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und analytische Daten zur Synthese der Verbindungen I

Nr.	-diaminonitril	Methode Reaktions- zeit (h)	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel	Mol.- Masse	Analyse		
							C	H	N
I.1	N-(Benzyliden)	A C 1.5/0.5	77 ^{c)} 89 ^{c)}	192 191 ⁷⁾ 18)	C ₁₁ H ₈ N ₄	Ber. 196.2 Gef. 196.0	67.34 67.17	4.11 4.01	28.55 28.45
I.2	N-(2-Naphthyliden)	C 2	73 ^{c)}	237	C ₁₅ H ₁₀ N ₄	Ber. 246.3 Gef. 246.0	73.16 72.89	4.09 4.14	22.75 22.99
I.3	N-(9-Anthryliden)	B C 4 / 0.5	51 ^{e)} 83 ^{e)}	212	C ₁₉ H ₁₂ N ₄	Ber. 296.3 Gef. 296.0	77.01 77.19	4.08 4.07	18.91 18.80
I.4	N-(4-Pyridylen)	A C 1.5/0.5	54 ^{d)} 68 ^{d)}	207	C ₁₀ H ₇ N ₅	Ber. 197.2 Gef. 197.0	60.91 60.62	3.58 3.44	35.51 35.44
I.5	N-(3-Pyridylen)	C 0.5	54 ^{g)}	241	C ₁₀ H ₇ N ₅	Ber. 197.2 Gef. 197.0	60.91 61.02	3.58 3.67	35.51 35.21
I.6	N-(2-Pyridylen)	C 0.5	55 ^{g)}	193	C ₁₀ H ₇ N ₅	Ber. 197.2 Gef. 197.0	60.91 60.98	3.58 3.67	35.51 35.31
I.7	N-(2-Phenyliden)	B C 5 ^{a)} / 0.5	62 ^{c)} 78 ^{c)}	198	C ₉ H ₆ N ₄ S	Ber. 202.2 Gef. 202.0	53.45 53.10	2.99 2.92	27.70 27.32

<u>I. 8</u>	N-(2-Pyrryliden)	A	C						
		2 ^{b)}	0.5						
				58 ^{g)}	79 ^{g)}	207	C ₉ H ₇ N ₅	Ber. 185.2 Gef. 185.0	58.37 58.12 3.81 3.79 37.82 37.61
<u>I. 9</u>	N-(2-Furfuryliden)	A	C	68 ^{c)}	81 ^{c)}	152 150 ¹⁸⁾	C ₉ H ₆ N ₄ O	Ber. 186.2 Gef. 186.0	58.06 57.69 3.25 3.15 30.09 30.15
<u>I. 10</u>	N-(2-Nitrobenzyliden)	A	C	62 ^{c)}		226	C ₁₁ H ₇ N ₅ O ₂	Ber. 241.2 Gef. 241.0	54.77 54.72 2.93 2.94 29.03 28.68
<u>I. 11</u>	N-(3-Nitrobenzyliden)	A	C	54 ^{c)}		221	C ₁₁ H ₇ N ₅ O ₂	Ber. 241.2 Gef. 241.0	54.77 54.71 2.93 2.91 29.03 28.87
<u>I. 12</u>	N-(4-Nitrobenzyliden)	A	C	68 ^{c)}	89 ^{c)}	259 258 ⁸⁾	C ₁₁ H ₇ N ₅ O ₂	Ber. 241.2 Gef. 241.0	54.77 54.69 2.93 2.90 29.03 28.92
<u>I. 13</u>	N-(2-Chlorbenzyliden)	A	C	68 ^{c)}		219 222-3 ¹⁰⁾	C ₁₁ H ₇ N ₄ Cl	Ber. 230.7 Gef. 231.0	57.28 57.19 3.06 3.04 24.29 24.00
<u>I. 14</u>	N-(3-Chlorbenzyliden)	C	C	88 ^{c)}		204	C ₁₁ H ₇ N ₄ Cl	Ber. 230.7 Gef. 231.0	57.28 57.41 3.06 2.95 24.29 24.07
<u>I. 15</u>	N-(4-Chlorbenzyliden)	C	C	72 ^{c)}		237	C ₁₁ H ₇ N ₄ Cl	Ber. 230.7 Gef. 231.0	57.28 57.29 3.06 3.10 24.29 23.99
<u>I. 16</u>	N-(2,4-Dichlorbenzyliden)	A	C	54 ^{c)}		231	C ₁₁ H ₆ N ₄ Cl ₂	Ber. 265.1 Gef. 265.0	49.84 49.72 2.28 2.25 21.13 21.03

<u>I.17</u>	N-(3,4-Dichlorbenzyliden)	A 1	66 ^{C)}	226	$C_{11}H_6N_4Cl_2$	Ber. 265.1 Gef. 265.0	49.84 50.01	2.28 2.29	21.13 21.06
<u>I.18</u>	N-(2,6-Dichlorbenzyliden)	C 0.5	85 ^{C)}	201 199 ¹⁰⁾	$C_{11}H_4N_4Cl_2$	Ber. 265.1 Gef. 265.0	49.84 49.63	2.28 2.29	21.13 21.09
<u>I.19</u>	N-(2-Methoxybenzyliden)	C 2	89 ^{C)}	187	$C_{12}H_{10}N_4O$	Ber. 226.2 Gef. 226.0	63.71 63.64	4.46 4.56	24.76 24.96
<u>I.20</u>	N-(3-Methoxybenzyliden)	C 2	78 ^{C)}	195	$C_{12}H_{10}N_4O$	Ber. 226.2 Gef. 226.0	63.71 63.88	4.46 4.60	24.76 24.67
<u>I.21</u>	N-(4-Methoxybenzyliden)	C 1	79 ^{C)}	226 227 ⁷⁾	$C_{12}H_{10}N_4O$	Ber. 226.2 Gef. 226.0	63.71 63.52	4.46 4.51	24.76 24.71
<u>I.22</u>	N-(2,4-Dimethoxybenzyliden)	A 1	87 ^{C)}	216	$C_{13}H_{12}N_4O_2$	Ber. 256.3 Gef. 256.0	60.93 60.71	4.72 4.74	21.86 21.73
<u>I.23</u>	N-(2,5-Dimethoxybenzyliden)	B 2 / 0.75	55 ^{C)} 91 ^{C)}	223	$C_{13}H_{12}N_4O_2$	Ber. 256.3 Gef. 256.0	60.93 60.72	4.72 4.72	21.86 21.89
<u>I.24</u>	N-(2,6-Dimethoxybenzyliden)	C 1	82 ^{C)}	222	$C_{13}H_{12}N_4O_2$	Ber. 256.3 Gef. 256.0	60.93 60.81	4.72 4.72	21.86 21.88

<u>I.25</u>	N-(3,4,5-Trimethoxybenzyliden)	B	C	58 ^{C)} 89 ^{C)}	216	$C_{14}H_{14}N_4O_3$	Ber. 286.3 Gef. 286.0	58.74 58.50	4.93 4.88	19.57 19.65
<u>I.26</u>	N-(2-Methylbenzyliden)	C	0.75	74 ^{C)}	182	$C_{12}H_{10}N_4$	Ber. 210.2 Gef. 210.0	68.56 68.68	4.79 4.74	26.65 26.71
<u>I.27</u>	N-(3-Methylbenzyliden)	C	0.75	76 ^{C)}	198	$C_{12}H_{10}N_4$	Ber. 210.2 Gef. 210.0	68.56 68.41	4.79 4.77	26.65 26.62
<u>I.28</u>	N-(4-Methylbenzyliden)	C	1	91 ^{C)}	225	$C_{12}H_{10}N_4$	Ber. 210.2 Gef. 210.0	68.56 68.72	4.79 4.80	26.65 26.55
<u>I.29</u>	N-(2-Hydroxybenzyliden)	A	C	72 ^{C)} 86 ^{C)}	234 234 ⁷⁾	$C_{11}H_8N_4O$	Ber. 212.2 Gef. 212.0	62.26 62.28	3.80 3.61	26.40 26.41
<u>I.30</u>	N-(3-Hydroxybenzyliden)	C	0.75	70 ^{C)}	215	$C_{11}H_8N_4O$	Ber. 212.2 Gef. 212.0	62.26 62.05	3.80 3.84	26.40 26.10
<u>I.31</u>	N-(4-Hydroxybenzyliden)	C	0.5	65 ^{C)}	219 222.5-3 ⁸⁾	$C_{11}H_8N_4O$	Ber. 212.2 Gef. 212.0	62.26 61.96	3.80 3.64	26.40 26.37
<u>I.32</u>	N-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)	C	1	78 ^{f)}	263	$C_{15}H_{10}N_4O$	Ber. 262.3 Gef. 262.0	68.69 68.47	3.84 3.96	21.36 21.02

Fortsetzung Tab. 3.1

I.33	N-(5-Brom-2-hydroxy- benzyliden)	C	0.75	86 ^{c)}	278 >250 ⁷⁾	$C_{11}H_7N_4BrO$	Ber. 291.1 Gef. 291.0	45.39 45.00	2.42 2.51	19.25 18.90
I.34	N-(4,6-Dimethoxy-2- -hydroxybenzyliden)	C	0.5	72 ^{e)}	226	$C_{13}H_{12}N_4O_3$	Ber. 272.3 Gef. 272.0	57.35 57.30	4.44 4.54	20.56 20.56
I.35	N-(4-Hydroxy-3-meth- oxybenzyliden)	A	4	89 ^{c)}	209	$C_{12}H_{10}N_4O_2$	Ber. 242.2 Gef. 242.0	59.50 59.36	4.16 4.20	23.13 23.21
I.36	N-(3-Äthoxy-4- -hydroxybenzyliden)	A	4	74 ^{c)}	206	$C_{13}H_{12}N_4O_2$	Ber. 256.3 Gef. 256.0	60.93 60.89	4.72 4.69	21.86 21.99
I.37	N-(2-Carboxybenzy- liden)	C	0.5	61 ^{c)}	213	$C_{12}H_8N_4O_2$	Ber. 240.2 Gef. 240.0	60.00 60.26	3.36 3.27	23.32 23.35
I.38	N-(4-Carboxybenzy- liden)	C	0.5	62 ^{d)}	>300	$C_{12}H_8N_4O_2$	Ber. 240.2 Gef. 240.0	60.00 60.01	3.36 3.62	23.32 22.96
I.39	N-(4-N,N-Dimethyl- benzyliden)	C	0.5	61 ^{c)}	223 207 ¹⁸⁾	$C_{13}H_{11}N_5$	Ber. 239.3 Gef. 239.0	65.26 64.86	5.48 5.32	29.27 29.39
I.40	N-(2-Aminobenzy- liden)	s. exp. Teil		65 ^{c)}	195	$C_{11}H_9N_5$	Ber. 211.2 Gef. 211.0	62.55 62.54	4.29 4.38	33.19 32.91

Fortsetzung Tab. 3.1

I.41	N-(4-Aminobenzyliden)	s. exp. Teil	202	$C_{11}H_9N_5$				
					Ber.	211.2	62.55	4.29
					Gef.	211.0	62.42	4.21
								33.19
								33.34

a) Reaktionstemperatur 110 °C bzw. 80 °C. - c) Gelbe Nadeln aus wässr. Äthanol. - d) Gelbe Verbindung aus Äthanol. -

e) Orangefarbene Nadeln aus wässr. Äthanol. - f) Rote Verbindung aus wässr. Aceton. - g) Gelbe Nadeln aus Äthanol. -

h) Die Mol.-Massen wurden massenspektroskopisch bestimmt (s. Kap. 3.2.3.)

Tab.32. Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und analytische Daten zur Synthese der Verbindungen II

Nr.	Name	Methode Reaktions- zeit (h)	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel	Mol.- Masse	Analyse		
							C	H	N
<u>II.1</u>	1,4-Bis(4-amino-3,4-di- cyan-2-azabutadien-1-yl)- benzol	C	79 ^{a)}	>300 ¹⁰⁾	$C_{16}H_{10}N_8$	Ber. 314,3	61.14	3.21	35.65
		2				Gef. 314,0	60.79	3.06	35.33
<u>II.2</u>	1,3-Bis(4-amino-3,4-di- cyan-2-azabutadien-1-yl)- benzol	C	72 ^{a)}	>300	$C_{16}H_{10}N_8$	Ber. 314,3	61.14	3.21	35.65
		3				Gef. 314,0	60.92	3.30	35.46
<u>II.3</u>	1,2-Bis(4-amino-3,4-di- cyan-2-azabutadien-1-yl)- benzol	C	44 ^{a)}	266-7	$C_{16}H_{10}N_8$	Ber. 314,3	61.14	3.21	35.65
		3				Gef. 314,0	60.81	3.26	35.69
<u>II.4</u>	2,5-Bis(4-amino-3,4-di- cyan-2-azabutadien-1-yl)- thiophen	C	75 ^{b)}	>300	$C_{14}H_8N_2S$	Ber. 320,3	52.49	2.52	34.65
		3				Gef. 320,0	52.65	2.49	34.52
<u>II.5</u>	9,10-Bis(4-amino-3,4-di- cyan-2-azabutadien-1-yl)- anthracen	C	88 ^{c)}	>300	$C_{24}H_{14}N_8$	Ber. 414,4	69.56	3.41	27.04
		4				Gef. 414,0	69.53	3.58	26.89

Fortsetzung Tab. 3.2

II.6	3, 3'-Bis-(4-amino-3,4-dicyan-2-azabutadien-1-yl)-4,4'-dihydroxy-diphenylmethan	68 ^{a)}	>300	C ₂₃ H ₁₆ N ₈ O ₂	Ber. 436.4 Gef. 436.0	63.30 63.28	3.70 3.85	25.67 25.29
II.7	1,4-Bis-(4-amino-3,4-dicyan-2-azabutadien-1-yl)-2,5-dimethoxybenzol	84 ^{b)}	>300	C ₁₈ H ₁₄ N ₈ O ₂	Ber. 374.4 Gef. 374.0	57.75 57.58	3.77 3.76	29.93 29.68
II.8	1,4-Bis-(4-amino-3,4-dicyan-2-azabutadien-1-yl)-2,5-dihydroxybenzol	74 ^{a)}	>300	C ₁₆ H ₁₀ N ₈ O ₂	Ber. 346.3 Gef. 346.0	55.49 55.06	2.91 3.05	32.36 32.16

a) Gelbe Verbö. aus wärr. Aceton. - b) Rote Verbö. aus Eisessig/Wasser. - c) Rote Verbö. aus DMF/Wasser umgefällt. -

d) Die Mol.-Massen wurden massenspektroskopisch bestimmt.

3.2. CHARAKTERISIERUNG

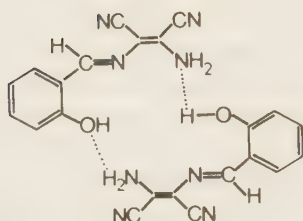
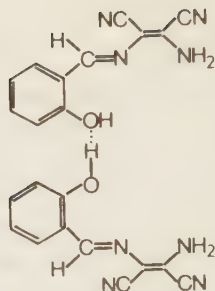
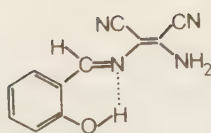
3.2.1. INFRAROT- UND ELEKTRONENSPEKTREN

Der Verlauf der Kondensationsreaktionen der Aldehyde mit DMD zu I und II läßt sich IR-spektroskopisch sehr leicht verfolgen. In den Spektren von I und II (Tab. 3.3) fehlen die typischen Absorptionen der eingesetzten Aldehyde bei 2730 und 1700 cm^{-1} ((C-H)-Valenz- und (C=O)-Valenzschwingung der Aldehydgruppe). Für die Spektren von I und II sind Absorptionen der NH_2 -Gruppe bei 3400 und 3310 cm^{-1} charakteristisch. Infolge Schwingungskopplung tritt meistens eine weitere Bande auf, die durch Wasserstoffbrückenbindungen auf 3200 cm^{-1} verschoben ist. Die Lage der NH_2 -Valenzschwingung zeigt an, daß diese Wasserstoffbrückenbindungen nicht sehr stark ausgeprägt sind. Weiterhin unterliegt die NH_2 -Gruppe beim Erwärmen mit Methanol- d_1 einem Isotopenaustausch. So erscheinen z.B. im IR-Spektrum des deuterierten Produktes von I.1 (I.1.Nd₂) die (N-D)-Valenzschwingungen bei 2560 (s), 2480 (m) und 2410 (s) cm^{-1} . Das Verhältnis von $\text{NH}:\text{ND}=1.33$ zeigt eine relativ geringe Assoziation³⁸⁾ in der deuterierten Verbindung an. Dagegen zeigen die Spektren von I.4, I.5 und I.6 für die NH_2 -Gruppe im Bereich von 3200-2500 cm^{-1} breite und diffuse Absorptionsbanden variierender Intensität, die durch relativ starke inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen unter Beteiligung des Heteroaromaten zu erklären sind.

Wasserstoffbrücken werden ebenfalls bei den durch Hydroxylgruppen substituierten Azomethinen I.29-I.34 beobachtet. Entweder werden die sonst scharfen Banden der NH_2 -Valenzschwingung breit und wenig strukturiert (I.30, I.31, I.34), oder es treten zusätzliche Banden auf wie z.B. für I.29 bei 3460 und 3160 cm^{-1} . Diese zeigen ein bimeres Assoziationsprodukt⁶¹⁾. Einige mögliche Strukturen dieser Assoziate sind in [3.4] aufgezeichnet. Eine Schwingung für eine freie, nicht assoziierte Hydroxylgruppe bei 3600 cm^{-1} wird in keinem Fall gefunden.

Starke Wasserstoffbrücken werden auch bei den mit Carboxylgruppen substituierten Azomethinen I.37 und I.38 gefunden, die starke Absorptionen im Bereich von 3500-2500 cm^{-1} zeigen. Die Verbrückung über die Carboxylgruppe zeigt sich außerdem in der Lage der (C=O)-Bande bei 1680 cm^{-1} , die damit am unteren Ende des Absorptionsbereiches einer COOH-Gruppe liegt.

Charakteristisch für I und II sind weiterhin - bedingt durch die unterschiedlichen Substituenten am Maleonitrilrest - zwei Absorp-



[34]

tionen der $(C\equiv N)$ -Valenzschwingung zwischen 2250 und 2200 cm^{-1} . Die Lage und Intensität dieser beiden Banden ist abhängig von der Art und Stellung der Substituenten am Aromaten: z.B. I.41 (4-Aminoderivat): $2230, 2220\text{ cm}^{-1}$; I.38 (4-Carboxyderivat): $2250, 2205\text{ cm}^{-1}$.

Die starken Absorptionen zwischen $1640\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ sind den $(C=N)$ - und $(C=C)$ -Valenzschwingungen zuzuordnen, wobei deren Analyse zwischen $1640\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ durch die zusätzlich in diesem Bereich auftretenden NH_2 -Deformationsschwingungen erschwert wird.

Für die Schiffischen Basen, die Hydroxylgruppen als Substituenten tragen, wird in diesem Bereich z.T. eine breite Absorption mit wenig ausgeprägten Maxima beobachtet. Dies läßt sich auf den Einfluß der intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (z.B. bei I.29 und I.31) zurückführen, an denen die $(C=N)$ -Bindung und/oder die NH_2 -Gruppe beteiligt sind (s. [3.4]). Demnach gelten für I.29 ähnliche - durch H-Brücken stabilisierte - Strukturen wie für das N-(2-Hydroxybenzyliden)-anilin^{39) 40)}.

Die Banden zwischen $1550\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ sind der $(C=C)$ -Valenzschwingung des Aromaten zuzuschreiben. Beim Übergang von I.1 zu I.1.d₅ (Abb.3.2) bleiben die Absorptionen zwischen $1600\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ unbeeinflußt, während die bei 1500 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} nicht mehr auftreten bzw. auf 1395 und 1324 cm^{-1} verschoben werden. Ebenso werden die Banden bei $1315, 1030$ und 1005 cm^{-1} in I.1.d₅ nicht mehr beobachtet, während diese im I.1.d₁ (Abb. 3.2) nicht beeinflußt werden und somit auf $(C-H)$ -Deformationsschwingungen des Aromaten zurückzuführen sind.

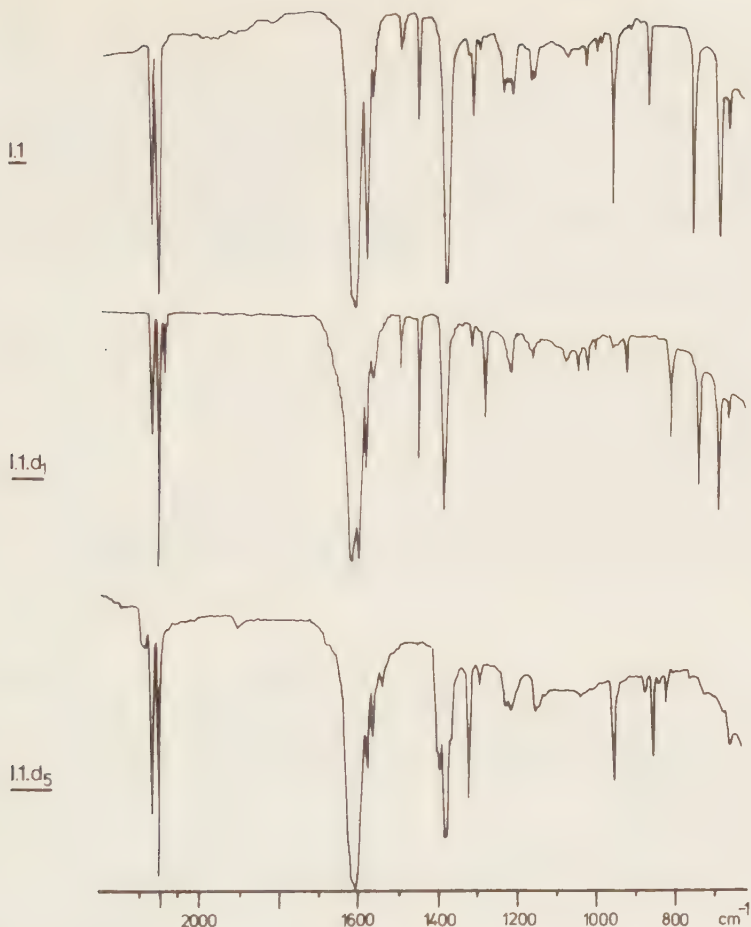


Abb. 3.2 IR-Spektren des N-(Benzyliden)-diaminomaleonitrils (I.1) und seiner deuterierten Derivate I.1.d₁ und I.1.d₅ im Bereich 2300-650 cm^{-1} (in KBr)

Eine für alle synthetisierten Azomethine typische Absorption wird als intensive Bande bei 1400-1380 cm^{-1} gefunden. Da diese Schwingung sowohl in I.1.d₅ als auch in I.1.d₁ und in den Spektren der - später zu besprechenden - Metallkomplexe der Schiffischen Basen gefunden wird, ist eine Zuordnung als (C-N)-Streckschwingung sinnvoll. Diese Zuordnung wird gestützt durch Untersuchungen an ^{15}N -markierten N-Arylsalicylaldiminen, bei denen zwei, der (C-N)-Streckschwingung zugeordnete Banden bei ca. 1370 und 1450 cm^{-1} gefunden werden ⁹²⁾. Für die in dieser Arbeit dargestellten Imine ist die Absorption bei 1450 cm^{-1} nach

den Deuterierungsexperimenten jedoch sicher einer Aromatenschwingung zuzuordnen.

Charakteristisch für die Spektren von I und II sind weiterhin Absorptionen um 960 und 850 cm^{-1} , die auf (CH=N-C)-Deformationen zurückzuführen sind. Diese Banden werden durch Deuterierung im I.1.d₅ nicht beeinflusst, während in I.1.d₁ eine Verschiebung auf 825 und 715 cm^{-1} beobachtet wird, die auf eine Kopplung mit der (C-H)-Schwingung schließen läßt.

Die aromatischen und olefinischen (C-H)-Valenzschwingungen zwischen 3100 und 3020 cm^{-1} werden in den deuterierten Produkten bei 2280 cm^{-1} (in I.1.d₅) bzw. 2180 cm^{-1} (in I.1.d₁) gefunden (Abb. 3.2).

Die IR-Spektren der Schiffischen Basen I und II zeigen, neben den bisher diskutierten, typischen Absorptionen, zusätzlich die Banden der jeweiligen Substituenten, wie in Tab. 3.3 aufgeführt ist.

Die Elektronenspektren von I (Tab. 3.3) zeigen im wesentlichen zwei Absorptionsbereiche bei 370 und 260 nm mit hohen Intensitäten (lg ϵ ca. 4.40 und 4.00). Das Absorptionsmaximum bei 370 nm kann - wie beim N-Benzylidenanilin - einem ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang zugeordnet werden⁴¹⁾. Für diese längstwellige Absorptionsbande wird für die substituierten Benzylidenderivate I.10-I.41 in jedem Fall eine bathochrome Verschiebung - bezogen auf I.1 - beobachtet. Während die UV-Spektren der isomeren Pyridinderivate I.4, I.5 und I.6 sich von dem des Benzolderivates I.1 nicht wesentlich unterscheiden, wird bei den Azomethinen I.7, I.8 und I.9, die Fünfringheterocyklen enthalten, eine z.T. beträchtliche Rotverschiebung beobachtet, die auf eine Stabilisierung des Anregungszustandes durch die Heteroaromaten zurückzuführen ist. Bei einer Vergrößerung des chromophoren Systems in I.2, I.3 und I.32 wird eine entsprechende bathochrome Verschiebung gefunden.

Die Einführung eines zweiten DMD-Restes bei II.1-II.8 bedingt - wegen der damit verbundenen Vergrößerung des konjugierten Systems - eine längerwellige Verschiebung relativ zu den entsprechenden Verbindungen I. Diese beträgt für die parasubstituierten Derivate bis zu 93 nm.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Schiffischen Basen II in Acetonitril wurden deren Elektronenspektren in DMSO gemessen, ebenso wie die der entsprechenden Modellverbindungen I (Tab. 3.4).

Tab. 3.4 UV-Daten der Verbindungen II und der Modellverbindungen I in DMSO [λ in nm (lg ϵ)]

<u>I.1</u>	373 (4.40)	<u>II.1</u>	455 (4.10)	<u>II.2</u>	404 (4.57)
			432 (4.29)		383 (4.63)
			356 (4.09)		365 (4.57)
<u>II.3</u>	409 (4.42)	<u>I.7</u>	390 (4.44)	<u>II.4</u>	468 (4.57)
	360 (4.40)				360 (4.45)
<u>I.3</u>	438 (4.18)	<u>II.5</u>	485 (4.20)		
	350 (4.07)		350 (4.18)		
	339 (4.06)				
<u>I.23</u>	398 (4.46)	<u>II.7</u>	496 (4.58)		
			468 (4.61)		

Die Elektronenspektren sind geeignet, nochmals das in Kap. 3.1 angesprochene Problem der syn- oder anti-Struktur der N-Benzylidendiaminomaleonitrile I aufzugreifen. Aus UV-Messungen des cis- bzw. trans-Stilben⁴²⁾ und des cis- und trans-Azobenzöls⁴³⁾ wird ersichtlich, daß die trans-Form etwas längerwellig und in jedem Fall mit erheblich höheren Intensitäten als die cis-Verbindungen absorbieren. Wie aus der Abb. 3.3 für das Azobenzol hervorgeht, werden zwei Hauptmaxima gefunden, wobei für die trans-Form das längstwellige Maximum die höhere Intensität aufweist. Qualitativ läßt sich das Spektrum des trans-Azobenzöls (und des trans-Stilbens) sehr gut mit dem des N-(Benzyliden)-diaminomaleonitril I.1 in Abb. 3.3 vergleichen. Demnach wird die Annahme, daß die hier synthetisierten Azomethine I hauptsächlich in der sterisch günstigen Transform vorliegen, durch die UV-Daten gestützt. Weiterhin sollten für die in Kap. 3.1 diskutierte Synform C Absorptionen für zwei getrennte Chromophoren auftreten.

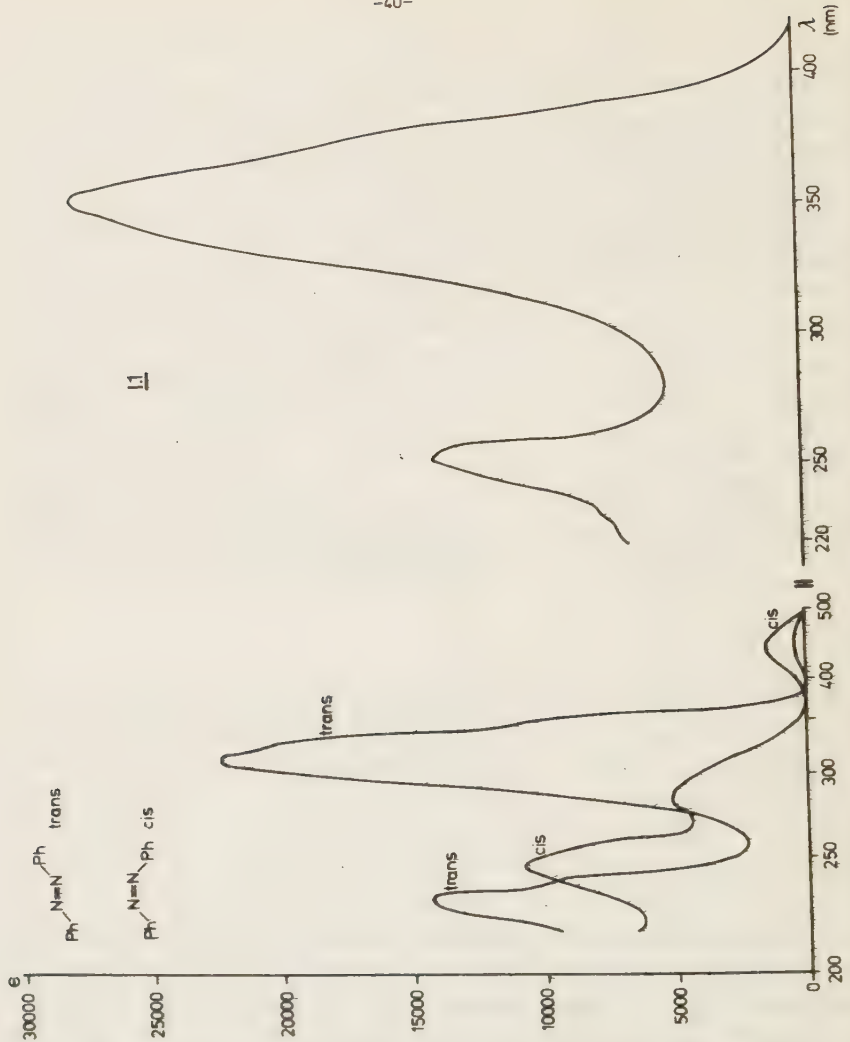


Abb. 3.3 UV-Spektren von cis- und trans-Azobenzol (in Äthanol) und I.1 (in Acetonitril)

Da für DMD das längstwellige Maximum bei ca. 300 nm auftritt⁸⁾, muß für die Azomethine I, für die in jedem Fall >356 nm gefunden wird, eine ausgeprägte Konjugation angenommen werden, die nur bei einer Transform ausgebildet werden kann.

Die Einflüsse der verschiedenen Lösungsmittel für Abb. 3.3 können vernachlässigt werden, da sich das Spektrum von I.1 in Alkohol⁸⁾ von dem in dieser Arbeit in Acetonitril gemessenen nur unwesentlich unterscheidet.

Tab. 3.3 IR-Spektren der Verbindungen I und II im Bereich 4000-625 cm⁻¹ (in KBr),
UV-Daten der Verbindungen I (in Acetonitril)^{a)}

Nr.	NH ₂ (z.T. mit OH)	C≡N	NH ₂ C≡C C=N	C-N	C-H Aryl-H	HC≡N-C	sonstige funktionelle Gruppen	λ (lg ε) (nm)
<u>I.1</u>	3410 s 3300 s 3180 m	2250 s 2210 s	1615 s 1580 s 1565 m 1495 m 1450 m	1380 s	870 m 760 s	960 m		357 (4.45) 254 (4.14)
<u>I.2</u>	3420 s 3300 s 3190 m	2250 s 2210 s	1610 s 1580 m 1560 w 1505 w 1470 w	1385 m	890 w 860 m 825 m	955 m		368 (4.55) 303 (3.92) 245 (4.44)
<u>I.3</u>	3450 s 3340 s 3330 s 3160 w	2240 m 2200 m	1630 s 1610 s 1600 s 1550 m 1520 m 1445 m	1390 s	880 s 850 m 840 m 790 m 730 s	965 m 950 m		414 (4.03) 343 (4.04) 252 (4.79)
<u>I.4</u>	3410 s 3230 m (breit) 3100 - 2500 v (breit)	2250 s 2200 s	1620 s 1600 s 1575 s 1550 m 1500 w	1390 s	885 m 820 s	970 m 950 s		359 (4.41) 290 (3.85) 236 (4.12)
<u>I.5</u>	3340 s 3280 m 3200 - 2800 v (breit)	2240 m 2210 s	1640 s 1610 s 1595 s 1575 s 1565 s 1470 m	1390 m 1375 m	870 m 80Q m	970 m 950 m		358 (4.40) 284 (3.79) 243 (4.09)

<u>I.6</u>	3380 s	2240 s	1635 s	1395 s	880 m	975 m	357 (4.39)
	3270 m	2200 s	1605 s	1375 s	785 s	945 s	250 (4.02)
	3200 - 2800 v (breit)		1590 s		750 m		
			1565 s				
			1465 s				
<u>I.7</u>	3440 s	2240 s	1610 s	1380 s	840 m	960 m	374 (4.41)
	3300 s	2210 s	1600 s		790 m		270 (4.09)
	3140 m		1565 m		720 s		
	3110 m		1540 w				
			1515 w				
<u>I.8</u>	3430 s	2240 s	1620 s	1380 s	880 m	975 m	383 (4.55)
	3400 s	2200 s	1605 s		820 m	940 m	273 (4.08)
	3360 s		1570 s		810 m		
	3300 s		1545 s		745 s		
	3200 m		1465 m		725 m		
	3160 m						
<u>I.9</u>	3380 s	2240 s	1625 s	1385 s	855 m	960 m	368 (4.43)
	3300 s	2210 s	1610 s		835 m	945 m	268 (4.02)
	3170 m		1575 s		765 s		
			1550 m				
			1475 m				
<u>I.10</u>	3420 s	2250 s	1615 s	1395 m	855 m	965 m	368 (3.97)
	3290 s	2210 s	1600 s		790 m	940 m	280 (3.86)
	3200 m		1575 s		760 w		
			1560 m		735 m		
<u>I.11</u>	3420 s	2240 m	1625 s	1390 m	845 m	960 m	362 (4.51)
	3290 s	2220 s	1610 s		805 m	930 w	276 (3.98)
	3190 m		1580 m		740 s		244 (4.32)
			1560 m				
			1535 s				

Fortsetzung Tab. 3.3

<u>I.12</u>	3440 s	2240 s	1620 s	1390 m	860 s	950 s	1515 s; 1345 s	NO ₂	385 (4.38) 261 (4.07)
	3300 s	2210 s	1590 s		845 s				
	3200 m		1555 m		755 s				
			1490 m						
<u>I.13</u>	3420 s	2250 s	1620 s	1400 m	870 w	965 m	1050 m; 1040 m	Aryl-Cl	364 (4.42) 254 (4.09)
	3300 s	2210 s	1600 s		860 w				
	3200 m		1590 m		760 m				
			1570 m		750 s				
			1540 w						
			1470 m						
<u>I.14</u>	3420 s	2240 m	1620 s	1385 s	890 m	960 m	1080 m	Aryl-Cl	361 (4.41) 254 (4.15) 209 (4.32)
	3290 s	2220 s	1610 s	1375 s	780 s				
	3150 m		1575 s		765 m				
			1560 m						
			1475 m						
<u>I.15</u>	3420 s	2250 m	1620 s	1395 s	870 m	955 m	1095 m; 1085 m	Aryl-Cl	363 (4.44) 261 (4.20)
	3300 s	2205 s	1610 s		820 s	935 m			
	3195 s		1595 s						
			1575 s						
			1560 m						
			1490 m						
<u>I.16</u>	3420 s	2250 m	1620 s	1395 m	870 w	965 w	1055 m	Aryl-Cl	371 (4.47) 263 (4.16)
	3310 s	2210 s	1605 s		865 m	945 m			
	3190 m		1585 s		800 w				
			1565 w						
			1550 w						
			1470 m						
<u>I.17</u>	3450 s	2240 s	1620 s	1390 s	895 w	970 m	1030 m	Aryl-Cl	368 (4.50) 262 (4.21)
	3300 s	2210 s	1605 s		840 w	950 m			
	3160 m		1590 m		820 m				
			1565 s						
			1465 m						

<u>I.24</u>	3450 s	2240 m	1610 s	1375 s	845 m	960 m	2970 w	1455 m		370 (4.38)
	3340 s	2200 m	1600 s		780 s	925 m	2940 w	1435 m	C-H	268 (3.97)
			1590 s		735 m		2840 w	1430 m		
			1575 s				1260 s	C-O		
			1475 s				1115 s			
							1030 m			
<u>I.25</u>	3440 s	2240 s	1620 s	1385 s	850 m	975 m	2980 w	1465 m		370 (4.40)
	3315 s	2220 s	1595 s		840 m		2950 w	1425 m	C-H	278 (3.90)
	3170 m		1570 m		770 m		2870 w			
			1510 s				1240 m	C-O		
							1130 s			
<u>I.26</u>	3415 s	2240 s	1610 s	1375 s	870 m	960 m	2970 w			361 (4.40)
	3310 s	2205 s	1595 s		755 s	940 m	2960 w	C-H		259 (4.11)
	3140 m		1575 m		715 m		2870 w			222 (3.96)
			1560 m							
			1480 w							
<u>I.27</u>	3410 s	2240 s	1620 s	1385 s	785 s	970 m	2940 w			359 (4.44)
	3300 s	2210 s	1605 s			955 m	2920 w	C-H		258 (4.15)
	3180 m		1590 s				2890 w			206 (4.29)
			1570 m				2880 w			
			1485 w							
<u>I.28</u>	3410 s	2240 s	1615 s	1380 s	875 m	965 m	2990 w			362 (4.47)
	3300 s	2210 s	1600 s		815 s	955 m	2950 w	C-H		262 (4.18)
	3170 m		1580 s				2920 w			
			1565 m				2880 w			
							2860 w			
<u>I.29</u>	3460 m	2240 s	1630 s	1380 s	865 w	975 m	1275 m _i	C-O-H		374 (4.52)
	3410 s	2210 s	1605 s		810 m	965 m	1220 m _i			326 (4.17)
	3340 s		1565 s		765 m					258 (3.96)
	3305 s		1490 s		750 s					230 (3.89)
	3190 m				740 m					

Fortsetzung Tab. 3.3

<u>I.30</u> 3410 s (breit)	2250 s	1625 s	1390 s	860 m	950 m	1290 s	C-O-H	364 (4.44)
	3300 s	1610 s		820 w	930 w	1225 s		265 (4.05)
	3210 s	1590 s		790 s		1215 s		
	3190 s	1565 s		730 m				
		1450 s						
<u>I.31</u> 3400 s (breit)	2240 s	1620 s	1380 s	885 w	970 m	1275 s	C-O-H	373 (4.49)
	3300 s	1605 s		835 s	945 w	1205 s		274 (4.09)
	3210 m	1590 m		815 w				252 (3.82 sh)
		1575 m						244 (3.78 sh)
		1515 m						
<u>I.32</u> 3460 s	2240 s	1620 s	1370 s	880 m	950 w	1275 w	C-O-H	413 (4.46)
	3340 s	1605 s		860 m		1245 m		340 (4.11)
	3190 m	1590 m		825 s		1230 m		307 (3.93)
		1555 m		775 m		1205 m		280 (4.09)
		1520 w		750 s				231 (4.47)
		1470 m						
<u>I.33</u> 3410 s	2250 m	1630 s	1390 m	875 m	965 m	1280 s	C-O-H	378 (4.32)
	3340 s	1620 s		825 s		1235 m		331 (4.23)
	3310 s	1605 s				1220 m		259 (3.99)
	3200 s	1585 m				1205 m		235 (4.12)
		1555 m						221 (4.16)
		1480 s						
<u>I.34</u> 3400 s (breit)	2230 s	1630 s	1375 s	880 m	970 m	2980 w	C-H	388 (4.57)
	3290 s	1620 s		820 s		2940 w		280 (4.10)
	3150 m	1600 s		750 m		2840 w		222 (4.25)
		1590 s				1260 m		207 (4.41)
		1555 m				1220 m	C-O-H	
		1510 m				1205 m		
		1470 m						

Fortsetzung Tab. 3.3

<u>I.35</u>	3460 s	2240 s	1620 s	1375 s	875 m	980 s	2990 m	1460 m	374 (4.54)
	3360 s	2215 s	1600 s		830 m		2960 w	1445 m	275 (4.03)
			1585 s		820 m		2860 w		255 (3.93)
			1565 m		795 m		1285 s		
			1520 s				1260 m	C-O-H	
			1480 m				1210 s		
<u>I.36</u>	3510 m	2240 s	1610 s	1380 s	880 w	960 m	2980 w	1480 m	374 (4.52)
	3460 s	2220 s	1590 s		875 w		2940 w	1440 s	276 (4.04)
	3420 s		1570 s		845 w		2890 w		256 (3.93)
	3320 s		1510 s		820 w		1295 s		
	3310 s		1480 s		805 w		1275 s	C-O-H	
							1245 m		
							1190 m		
<u>I.37</u>	3460 s	2240 s	1615 s	1385 s	815 w	980 m	1670 s	C=O	362 (4.21)
	3440 s	2210 s	1595 s		800 w	955 m	1275 s	C-O	300 (3.93)
	3310 s		1570 s		760 s				255 (3.99)
	3200 - 2500 v (breit)		1485 s						212 (4.23)
<u>I.38</u>	3500 - 2550 v (breit)	2250 s	1620 s	1395 m	875 m	975 m	1675 s	C=O	370 (4.42)
		2205 s	1610 s		860 m		1290 s	C-O	261 (4.22)
			1575 s		805 w				
			1555 m		770 s				
			1510 w						
<u>I.39</u>	3400 s	2230 s	1605 s	1365 s	815 s	960 m	2980 w	1445 m	420 (4.62)
	3300 s	2205 s	1575 s			945 m	2910 w	1435 m	298 (4.05)
	3190 w		1550 s				2890 w		246 (3.84)
			1540 s				2860 w		223 (4.11)
			1525 s				2820 w		
			1485 m						

Fortsetzung Tab 3.3

<u>I.40</u>	3460 S	2250 m	1630 S	1395 S	755 m	960 m	415 (4.18)
	3420 S	2210 S	1620 S	1390 S	740 m	910 m	335 (4.25)
	3320 S		1600 S		730 S		265 (4.11)
	3260 S		1595 S				245 (4.18)
	3220 m		1575 m				
	3160 m		1490 S				
			1460 m				
<u>I.41</u>	3460 S	2230 S	1625 S	1395 m	880 w	970 m	394 (4.57)
	3430 S	2220 S	1620 S	1375 S	835 m	940 w	288 (4.06)
	3370 S		1590 S		825 S		
	3290 S		1555 S		810 w		
	3220 m		1520 m				
	3160 m		1450 m				
<u>II.1</u>	3420 S	2240 S	1620 S	1390 S	860 m	965 m	
	3300 S	2210 S	1605 S		840 m		
	3200 m		1570 m				
			1510 w				
<u>II.2</u>	3400 S	2240 S	1620 S	1390 S	855 w	955 S	
	3290 S	2210 S	1605 S		800 m		
	3190 m		1570 m				
			1490 w				
<u>II.3</u>	3420 S	2240 S	1620 S	1380 S	900 m	970 m	
	3300 S	2205 S	1610 S		860 w	950 m	
	3160 m		1590 S				
			1570 m				
			1555 m				
			1485 m				

Fortsetzung Tab. 3.3

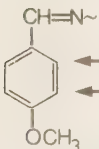
<u>II.4</u>	3440 s 3300 s 3170 m	2240 s 2210 s	1620 s 1595 s 1555 m 1460 m	1385 s	820 m	950 m	
<u>II.5</u>	3450 s 3330 s 3150 m	2240 s 2200 s	1620 s 1610 s 1595 s 1555 w 1525 w	1390 m	895 w 815 m 760 s 730 m	970 w 950 w	
<u>II.6</u>	3420 s 3310 s 3200 - 2800 v (breit)	2240 m 2210 m	1635 s 1620 s 1605 s 1570 m 1490 m	1380 s	860 w 825 m 790 m	970 m	1275 m } C-O-H 1225 m }
<u>II.7</u>	3440 s 3330 s 3170 m	2240 s 2205 s	1615 s 1605 s 1595 s 1540 w 1490 m	1380 s	880 m	960 m 925 w	2970 w 1465 s 2940 w 1410 s C-H 2840 w 1215 s } C-O 1040 s }
<u>II.8</u>	3400 s 3300 s 3200 - 2800 v (breit)	2240 m 2215 m	1625 s 1595 s 1565 m 1495 m	1380 m	870 m 830 m	965 m	1320 m 1225 m C-O-H 1175 m

a) Elektronenspektren von II in Tab. 3.4 (S.39)

3.2.2. ^1H -NMR-SPEKTREN

Die ^1H -NMR-Spektren der Schiff'schen Basen I und II wurden sämtlich in $\text{DMSO}-d_6$ gemessen, um Lösungsmittelleffekte auszuschließen. Die Interpretation der ^{13}C -NMR-Daten erfolgt in Kap. 5.2.2..

Bedingt durch die Anisotropie der $(\text{HC}=\text{N})$ -Doppelbindung werden die Resonanzfrequenzen der Protonen in 2- und 6-Stellung des Aromaten stark beeinflusst (Tab. 3.5). Bezogen auf Benzol ($\delta=7.26$ ppm) werden daher die orthoständigen Protonen des N-(Benzyliden)-diaminomaleonitrils (I.1) um 0.8 ppm, die in Meta- und Parastellung zur Azomethingruppierung um 0.25 ppm nach tieferem Feld verschoben. Mit Hilfe dieser Inkremente und denen der jeweiligen Substituenten⁴⁴⁾ lassen sich Voraussagen über die Lage der ^1H -Resonanzen der aromatischen Protonen treffen. Für die meta- und parasubstituierten Benzylidenderivate I ergeben sich so empirische Resonanzfrequenzen, die mit den experimentell ermittelten chemischen Verschiebungen im allgemeinen recht gut übereinstimmen (meistens innerhalb 0.1 ppm in Tab. 3.5). Als Beispiel sei die Berechnung der chemischen Verschiebungen des N-(4-Methoxybenzyliden)-diaminomaleonitrils (I.21) angegeben:

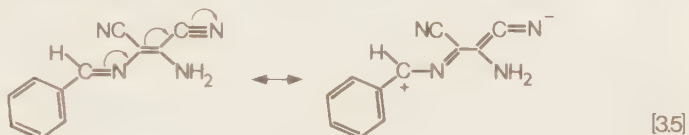
	Inkrement HC=N	Inkrement OCH_3 ⁴⁴⁾	Benzol	δ (ppm) Ber:	δ (ppm) Gef:
	+ 0.8	- 0.09	+ 7.29	= 7.97	8.04-7.96
	+ 0.25	- 0.43	+ 7.29	= 7.08	7.07-6.99

Die Additivität der Inkremente ist nicht mehr gegeben, wenn zwei Substituenten am Benzolkern benachbart sind, da dann die Voraussetzung nicht mehr gültig ist, daß sich die Substituenten nicht gegenseitig beeinflussen. Daher lassen sich für die orthosubstituierten Azomethine I für die ^1H -Frequenzen nicht in allen Fällen befriedigende Voraussagen treffen.

Eine starke Abhängigkeit vom Substitutionsmuster des Aromaten wird für die chemische Verschiebung des Methinprotons der $(\text{CH}=\text{N})$ -Gruppierung gefunden. Während diese für die meta- und parasubstituierten Verbindungen I in Abhängigkeit von der Art des Substituenten zwischen 8.35 ppm und 8.03 ppm auftritt, wird bei der Substitution in 2-Stellung eine Entschirmung auf ca. 8.60 ppm beobachtet. Die Lage der $(\text{CH}=\text{N})$ -Resonanzfrequenz ist demnach für die orthosubstitu-

ierten Schiffischen Basen I weit weniger abhängig von der Substituentenart als bei Meta- und Paraprodukten. Somit sollte es sich bei der Tieffeldverschiebung, die bei den orthosubstituierten Azomethinen I beobachtet wird, im wesentlichen um einen sterischen Einfluß dieser Reste handeln.

Die Reaktivität des DMD (s. Kap. 3.1.) zeigt, daß die Nitrilgruppen einen stark elektronenziehenden Effekt ausüben, der auch in den Azomethinen I u.a. zu einer positiven Partialladung am Kohlenstoffatom der (CH=N)-Brücke führt, wie für zwei mögliche Grenzformen in [3.5] aufgeführt ist.



Ein raumerfüllender Orthosubstituent bedingt nun eine Verdrillung des aromatischen Ringes gegenüber der (CH=N)-Ebene, so daß ein Ausgleich des Elektronendefizits des Methinkohlenstoffatoms durch Mesomerie mit dem Aromaten verhindert wird, was zu der beobachteten paramagnetischen Verschiebung des Methinprotons führt. Zur besseren Übersicht sind die Resonanzfrequenzen des Methinprotons aus Tab. 3.5 für Ortho-, Meta- und Paramonosubstitutionsprodukte des N-(Benzyliden)-diaminomaleonitrils in der Abb. 3.4 zusammengestellt.

Eine positive Verschiebung aufgrund sterischer Hinderung tritt auch bei den disubstituierten Benzylidenderivaten auf. So wird eine entsprechende Tieffeldverschiebung beim Übergang vom z.B. 3,4-Dichlorbenzylidenderivat (I.17: $\delta=8.20$ ppm) zum 2,4-Dichlorbenzylidenderivat (I.16: $\delta=8.50$ ppm) ermittelt. Bei den sterisch nicht gehinderten para- bzw. metasubstituierten Schiffischen Basen führt der Ausgleich der positiven Partialladung - z.B. durch die zur Nitrilgruppe elektronisch komplementäre Aminogruppe im 4-Aminoderivat - zu einer stärkeren Abschirmung des Methinprotons (I.41: $\delta=8.03$ ppm) im Vergleich zur nicht komplementären Nitrogruppe im 4-Nitroderivat (I.12: $\delta=8.34$ ppm).

Während demnach eine chemische Verschiebung von $\delta=8.30$ ppm für das Methinproton des 4-Carboxyderivates I.38 zu erwarten ist, wird für das 2-Carboxyderivat I.37 eine außerordentlich große Verschiebung zu tieferem Feld mit $\delta=9.07$ ppm gefunden. Möglicherweise liegt in Lösung ein Zwitterion der Struktur I.37.A in [3.6] vor.

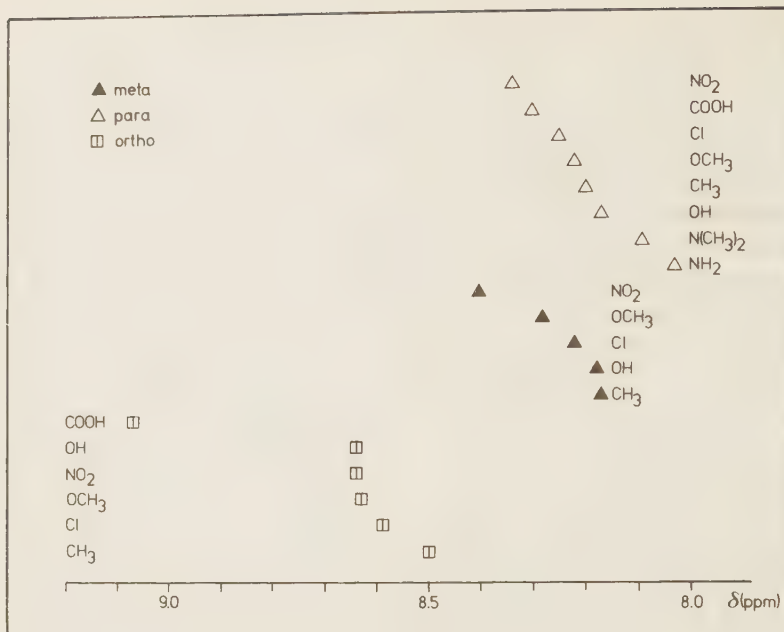
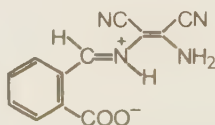


Abb. 3.4 Chemische Verschiebung des (CH=N)-Protons der Monosubstitutionsprodukte von I

Ähnlich große paramagnetische Verschiebungen wurden für die Hydrochloride vom Typ des Benzylidenanilins gefunden, bei denen ebenfalls das Strukturelement $-\text{CH}=\text{NH}^+-$ auftritt⁴⁸⁾.



1.37A

[36]

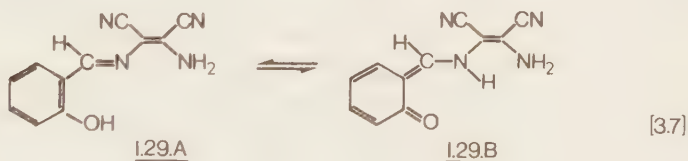
Eine signifikante Korrelation zwischen den Absorptionsfrequenzen des Methinprotons und den Hammett- bzw. Taftparametern konnte nicht gefunden werden.

Die bisher für die Azomethine der Struktur I diskutierten Ergebnisse lassen sich auf die Interpretation der (CH=N)-Frequenzen der Schiffschen Basen II anwenden. So sind die beiden Diaminomaleonitrilreste bei II.1 und II.2 nicht komplementär, so daß die Methinprotonen bei $\delta=8.39$ ppm bzw. $\delta=8.32$ ppm gemessen werden.

Für II.3 wird eine - durch sterische Hinderung bedingte - Entschirmung auf $\delta=8.80$ ppm beobachtet.

Die starke paramagnetische Verschiebung in den Anthracenreste enthaltenden Verbindungen I.3 ($\delta=9.46$ ppm) und II.5 ($\delta=9.48$ ppm) ist auf den zusätzlichen Einfluß des Ringstromes der Aromaten zurückzuführen.

Die NMR-Untersuchungen der in 2-Stellung durch Hydroxygruppen substituierten Schiff'schen Basen lassen sich weiterhin zur Analyse eines sich in Lösung einstellenden Tautomeriegleichgewichtes zwischen einer Phenol-Imin-Form (z.B. I.29.A) und einer Keto-Amin-Form (z.B. I.29.B) heranziehen. Falls dieses Gleichgewicht im verwendeten Lösungsmittel eingestellt wird, sollte das Resonanzsignal des Methinprotons aufspalten^{62,63,64}). Da dieses für keine der in dieser Arbeit hergestellten 2-Hydroxyverbindungen beobachtet wird, sollte in DMSO ausschließlich die Phenol-Imin-Form vorliegen.



Tab. 3.5 ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen I und II in DMSO-d_6
 (δ in ppm)

Nr.	N=CH	NH ₂ ^{a)}	Aromaten- und sonstige Absorptionen		Berechnete Werte
<u>I.1</u>	8.32	7.90	8.12 - 8.00	(m, 2 H; H-2, H-6)	
			7.58 - 7.43	(m, 3 H; H-3, H-4, H-5)	
<u>I.1.d₅</u>	8.28	7.90			
<u>I.1.d₁</u>		7.88	8.08 - 7.98	(m, 2 H; H-2, H-6)	
			7.54 - 7.42	(m, 3 H; H-3, H-4, H-5)	
<u>I.2</u>	8.44		8.40	(s, 1 H; H-1)	
			8.34	(d, 1 H; J=8 Hz; H-3)	
			8.10 - 7.85	(m, 5 H; NH ₂ , H-4, H-5, H-8)	
			nach D ₂ O-Austausch: 3 H, H-4, H-5, H-8)		
			7.68 - 7.50	(m, 2 H; H-6, H-7)	
<u>I.3</u>	9.46	7.95	8.90 - 8.65	(m, 3 H; H-1, H-8, H-10)	
			8.20 - 8.00	(m, 2 H; H-4, H-5)	
			7.80 - 7.45	(m, 4 H; H-2, H-3, H-6, H-7)	
<u>I.4</u>	8.30	8.24	8.78 - 8.66	(AA' aus AA'XX', 2 H; H-2, H-6)	
			8.04 - 7.92	(XX', 2 H; H-3, H-5)	
<u>I.5</u>	8.32	8.07	9.16	(d, 1 H; J=2 Hz; H-2)	
			8.62	(dd, 1 H; J ₁ =6 Hz, J ₂ =2 Hz; H-6)	
			8.45	(dd, 1 H; J ₁ =8 Hz, J ₂ =2 Hz; H-4)	
			7.48	(dd, 1 H; J ₁ =8 Hz, J ₂ =6 Hz; H-5)	
<u>I.6</u>	8.25 - 8.10		8.65	(dd, 1 H; J ₁ =5 Hz, J ₂ =1 Hz; H-6)	
	(m, 3 H; nach		8.39	(d, 1 H; J=7 Hz; H-3)	
	D ₂ O-Austausch		8.00 - 7.80	(m, 1 H; H-4)	
	1 H)		7.50 - 7.30	(m, 1 H; H-5)	
<u>I.7</u>	8.48	7.63	7.84	(d, 1 H; J=5 Hz; H-5)	
			7.76	(d, 1 H; J=3 Hz; H-3)	
			7.25 - 7.15	(m, 1 H; H-4)	

Fortsetzung Tab. 3.5

<u>I.8</u>	8.02	7.42	7.20 - 7.10	(A aus AMX, m, 1 H; H-5)	
			6.78 - 6.68	(M, m, 1 H; H-3)	
			6.25 - 6.18	(X, m, 1 H; H-4)	
			11.64 ^{a)}	(s, 1 H; NH)	
<u>I.9</u>	8.10	7.70	7.93	(d, 1 H; J=1 Hz; H-5)	
			7.28	(d, 1 H; J=4 Hz; H-3)	
			6.70	(dd, 1 H; J ₁ =4 Hz, J ₂ =1 Hz; H-4)	
<u>I.10</u>	8.64	8.24	8.54	(dd, 1 H; J ₁ =8 Hz, J ₂ =2 Hz; H-3)	H-3:8.46
			8.08	(dd, 1 H; J ₁ =7 Hz, J ₂ =2 Hz; H-6)	H-6:8.23
			7.90 - 7.60	(m, 2 H; H-4, H-5)	H-5:7.84
					H-4:7.68
<u>I.11</u>	8.40	8.24	8.85	(d, 1 H; J=2 Hz; H-2)	
			8.50 - 8.30	(m, 2 H; H-4, H-6)	H-2:9.01
			7.74	(t, 1 H; J=8 Hz; H-5)	H-4:8.46
					H-6:8.39
					H-5:7.68
<u>I.12</u>	8.34		8.30 - 8.20	(m, 6 H; H-2, H-3, H-5, H-6, NH ₂)	H-3:8.46
					H-5:8.46
			nach D ₂ O-Austausch: m, 4 H; H-2, H-3, H-5, H-6)		H-2:8.23
					H-6:8.23
<u>I.13</u>	8.59	8.18	8.46	(dd, 1 H; J ₁ =6 Hz, J ₂ =2 Hz; H-6)	H-6:8.00
					H-3:7.53
			7.58 - 7.40	(m, 3 H; H-3, H-4, H-5)	H-5:7.47
					H-4:7.45
<u>I.14</u>	8.22	8.05	8.19	(d, 1 H; J=2 Hz; H-2)	H-2:8.08
			7.94 - 7.82	(m, 1 H; H-6)	H-6:8.02
			7.52 - 7.44	(m, 2 H; H-4, H-5)	H-4:7.53
					H-5:7.45
<u>I.15</u>	8.25	7.98	8.10 - 8.00	(AA' aus AA'XX', 2 H; H-2, H-6)	H-2:8.00
			7.57 - 7.47	(XX', 2 H; H-3, H-5)	H-6:8.00
					H-3:7.53
					H-5:7.53

Fortsetzung Tab. 3.5

<u>I.16</u>	8.50	8.26	8.47 7.72 7.51	(d, 1 H; J=8 Hz; H-6) (d, 1 H; J=2 Hz; H-3) (dd, 1 H; J ₁ =8 Hz, J ₂ =2 Hz; H-5)	
<u>I.17</u>	8.20	8.13	8.35 7.92 7.64	(d, 1 H; J=2 Hz; H-2) (dd, 1 H; J ₁ =8 Hz, J ₂ =2 Hz; H-6) (d, 1 H; J=8 Hz; H-5)	
<u>I.18</u>	8.48	8.00	7.60 - 7.40	(m, 3 H; H-3, H-4, H-5)	
<u>I.19</u>	8.63	7.84	8.25 7.56 - 7.40 7.18 - 6.95 3.90	(dd, 1 H; J ₁ =8 Hz, J ₂ =2 Hz; H-6) (m, 1 H; H-4) (m, 2 H; H-5, H-3) (s, 3 H; OCH ₃)	H-6:7.97 H-4:7.42 H-5:7.14 H-3:7.08
<u>I.20</u>	8.28	8.00	7.68 7.59 7.41 7.08 3.84	(d, 1 H; J=2 Hz; H-2) (dd, 1 H; J ₁ =7 Hz, J ₂ =2 Hz; H-6) (t, 1 H; J=7 Hz; H-5) (dd, 1 H; J ₁ =7 Hz, J ₂ =2 Hz; H-4) (s, 3 H; OCH ₃)	H-2:7.66 H-6:7.69 H-5:7.42 H-4:7.08
<u>I.21</u>	8.22	7.72	8.04 - 7.96 7.07 - 6.99 3.85	(AA' aus AA'XX', 2 H; H-2, H-6) (XX', 2 H, H-3, H-5) (s, 3 H; OCH ₃)	H-2:7.97 H-6:7.97 H-3:7.08 H-5:7.08
<u>I.22</u>	8.48	7.58	8.16 6.60 6.56 3.86 3.82	(dd, 1 H; J ₁ =8 Hz, J ₂ =1 Hz; H-6) (d, 1 H; J=1 Hz; H-3) (d, 1 H; J=8 Hz; H-5) (s, 3 H; OCH ₃) (s, 3 H; OCH ₃)	
<u>I.23</u>	8.59	7.92	7.82 - 7.77 7.10 - 7.04 3.88 3.80	(m, 1 H; H-6) (m, 2 H; H-3, H-4) (s, 3 H; OCH ₃) (s, 3 H; OCH ₃)	

Fortsetzung Tab. 3.5

<u>I.24</u>	8.65	7.26	7.41	(t, 1H; J=8 Hz; H-4)	
			6.72	(d, 2 H; J=8 Hz; H-3, H-5)	
			3.86	(s, 6 H; OCH ₃)	
<u>I.25</u>	8.20	7.86	7.36	(s, 2 H; H-2, H-6)	
			3.86	(s, 6 H; OCH ₃)	
			3.74	(s, 3 H; OCH ₃)	
<u>I.26</u>	8.50	7.84	8.22	(dd, 1 H; J ₁ =8 Hz, J ₂ =2 Hz; H-6)	H-6:7.97
			7.40 - 7.20	(m, 3 H; H-3, H-4, H-5)	H-4:7.42
					H-3:7.34
			2.50	(s, 3 H; CH ₃)	H-5:7.33
<u>I.27</u>	8.17	7.80	7.75 - 7.65	(m, 2 H; H-2, H-6)	H-2:7.89
			7.37 - 7.22	(m, 2 H; H-4, H-5)	H-6:7.88
					H-5:7.42
			2.31	(s, 3 H; CH ₃)	H-4:7.34
<u>I.28</u>	8.20	7.76	7.94 - 7.82	(AA' aus AA'XX', 2 H; H-2, H-6)	H-2:7.97
			7.32 - 7.20	(XX', 2 H; H-3, H-5)	H-6:7.97
					H-3:7.34
			2.33	(s, 3 H; CH ₃)	H-5:7.34
<u>I.29</u>	8.64	7.83	8.03	(dd, 1 H; J ₁ =8 Hz, J ₂ =2 Hz; H-6)	H-6:7.92
			7.45 - 7.28	(m, 1 H; H-4)	H-4:7.37
			7.06 - 6.84	(m, 2 H; H-5, H-3)	H-5:7.11
			10.46 ^{a)}	(s, 1 H; OH)	H-3:7.01
<u>I.30</u>	8.18	7.80	7.55 - 7.35	(m, 2 H; H-2, H-6)	H-2:7.56
			7.25	(t, 1 H; J=8 Hz, H-5)	H-6:7.66
			6.91	(dd, 1 H; J ₁ =8 Hz, J ₂ =2 Hz, H-4)	H-5:7.37
					H-4:7.01
<u>I.31</u>	8.17	7.56	7.94 - 7.80	(AA' aus AA'XX', 2 H; H-2, H-6)	H-2:7.92
			6.92 - 6.78	(XX', 2 H; H-3, H-5)	H-6:7.92
					H-3:7.01
			10.10 ^{a)}	(s, 1 H; OH)	H-5:7.01

Fortsetzung Tab. 3.5

<u>I.32</u>	9.22	7.82	8.54	(d, 1 H; J=8 Hz; H-8)	
			7.97	(d, 1 H; J=9 Hz; H-4)	
			7.83	(d, 1 H; J=7 Hz; H-5)	
			7.70 - 7.30	(m, 2 H; H-6, H-7)	
			7.20	(d, 1 H; J=9 Hz; H-3)	
			11.97 ^{a)}	(s, 1 H; OH)	
<u>I.33</u>	8.54	8.00	8.31	(dd, 1 H; J=2 Hz; H-6)	
			7.44	(dd, 1 H; J ₁ =2 Hz, J ₂ =9 Hz; H-4)	
			6.90	(d, 1 H; J=9 Hz, H-3)	
			10.65 ^{a)}	(breit, 1 H; OH)	
<u>I.34</u>	8.70	7.66	6.14	(s, 2 H; H-3, H-5)	
			3.88	(s, 3 H; OCH ₃)	
			3.82	(s, 3 H; OCH ₃)	
			11.72 ^{a)}	(s, 1 H; OH)	
<u>I.35</u>	8.18	7.64	7.67	(d, 1 H; J=2 Hz; H-2)	
			7.38	(dd, 1 H; J ₁ =8 Hz, J ₂ =2 Hz; H-6)	
			6.85	(d, 1 H; J ₁ =8 Hz; H-5)	
			3.86	(s, 3 H; OCH ₃)	
			9.84 ^{a)}	(s, 1 H; OH)	
<u>I.36</u>	8.14	7.61	7.65	(d, 1 H; J=2 Hz; H-2)	
			7.36	(dd, 1 H; J ₁ =8 Hz, J ₂ =2 Hz; H-6)	
			6.84	(d, 1 H; J=8 Hz; H-5)	
			4.13	(q, 2 H; J=7 Hz; O-CH ₂ -CH ₃)	
			1.36	(t, 3 H; J=7 Hz; O-CH ₂ -CH ₃)	
			9.62 ^{a)}	(s, 1H; OH)	
<u>I.37</u>	9.07	7.98	8.50 - 8.38	(m, 1 H; H-3)	H-3:8.31
			7.92 - 7.86	(m, 1 H; H-6)	H-6:8.20
			7.70 - 7.50	(m, 2 H; H-4, H-5)	H-5:7.71
					H-4:7.65
<u>I.38</u>	8.30	8.04	8.17 - 8.09	(AA' aus AA'BB', 2 H; H-2, H-6)	H-2:8.20
			8.02 - 7.94	(BB', 2 H; H-3, H-5)	H-6:8.20
					H-3:8.31
					H-5:8.31

Fortsetzung Tab. 3.5

<u>I.39</u>	8.09	7.35	7.86 - 7.77 6.78 - 6.69 2.99	(AA' aus AA'XX', 2 H; H-2, H-6) (XX', 2 H; H-3, H-5) (s, 6 H; N(CH ₃) ₂)	H-2:7.96 H-6:7.96 H-3:6.91 H-5:6.91
<u>I.40</u>	8.38	7.60 6.94	7.36 6.82 7.19 6.59	(dd, 1 H; J ₁ =2 Hz, J ₂ =8 Hz; H-6) (dd, 1 H; J ₁ =2 Hz, J ₂ =8 Hz; H-3) (t, 1 H; J=8 Hz; H-4) (t, 1 H; J=8 Hz; H-5)	H-6:7.82 H-3:6.76 H-4:7.27 H-5:6.88
<u>I.41</u>	8.03	7.25 5.40	7.74 - 7.60 6.66 - 6.52	(AA' aus AA'XX', 2 H; H-2, H-6) (XX', 2 H; H-3, H-5)	H-2:7.82 H-6:7.82 H-3:6.76 H-5:6.76
<u>II.1</u>	8.39 (2 H)		8.30 - 8.10 ((m, 8 H; NH ₂ , H-2, H-3, H-5, H-6) nach D ₂ O-Austausch: s, 4 H; H-2, H-3, H-5, H-6; bei 8.20		H-2:8.31 H-3:8.31 H-5:8.31 H-6:8.31
<u>II.2</u>	8.32 (2 H)	8.02 (4 H)	8.63 8.14 7.58	(s, 1 H; H-2) (d, 2 H; J=7 Hz; H-4, H-6) (t, 1 H; J=7 Hz; H-5)	H-2:8.86 H-4:8.31 H-6:8.31 H-5:7.76
<u>II.3</u>	8.80 (2 H)	7.87 (4 H)	8.30 - 8.17 7.60 - 7.47	(AA' aus AA'XX', 2 H; H-3, H-6) (XX', 2 H; H-4, H-5)	H-3:8.31 H-6:8.31 H-4:7.76 H-5:7.76
<u>II.5</u>	9.48 (2 H)	8.15 (4 H)	8.85 - 8.55 7.90 - 7.60	(m, 4H; H-1, H-4, H-5, H-8) (m, 4H; H-2, H-3, H-6, H-7)	

Fortsetzung Tab. 3.5

<u>II.6</u>	8.57	7.80	7.95	(d, 2 H; J=2 Hz; H-2, H-2')
	(2 H)	(4 H)	7.16	(dd, 2 H; J ₁ =8 Hz, J ₂ =2 Hz; H-6, H-6')
			6.94	(d, 2 H; J=8 Hz; H-5, H-5')
			10.23 ^{a)}	(s (breit), 2 H; OH)
			3.82	(s, 2 H; -CH ₂ -)
<u>II.7</u>	8.59	8.10	7.87	(s, 2 H; H-3, H-6)
	(2 H)	(4 H)	3.98	(s, 6 H; OCH ₃)

a) Tauscht aus bei D₂O-Zugabe

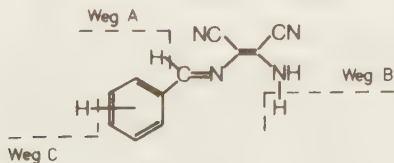
3.2.3. MASSENSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die Massenspektren der in dieser Arbeit hergestellten Schiffischen Basen I wurden - neben der Diskussion der allgemeinen Fragmentierungsmechanismen - im wesentlichen nach folgenden Gesichtspunkten untersucht. So interessierte der Ursprung der nach der Primärionisation auftretenden H-Fragmentierung. Weiterhin konnte für die substituierten Azomethine eine ausgeprägte Abhängigkeit der Fragmentierungsmechanismen von Art und Stellung der jeweiligen Substituenten festgestellt werden. Dabei werden die in Orthoposition substituierten Derivate durch einen "Orthoeffekt" gekennzeichnet, für die meta- und parasubstituierten Azomethine ergibt sich eine Korrelation mit den entsprechenden Hammett-Parametern.

3.2.3.1. DISKUSSION DER UNSUBSTITUIERTEN AZOMETHINE I

Bei den elektronenstoß-induzierten Zerfällen der Schiffischen Basen I und II treten nach der Primärionisation mit hohen Intensitäten H-Abstraktionen auf. Diese Fragmentierung konnte auch an N-Benzylidenanilinen gefunden werden^{49) 50)}. Dabei ließ sich nachweisen, daß zu >90% die Azomethinwasserstoffe an der H-Abspaltung beteiligt sind. Ein ähnlicher Mechanismus wird auch bei der elektrochemischen Charakterisierung aromatischer Anile angenommen⁵¹⁾. Der Verlust von Wasserstoff aus den Orthopositionen bzw. Parapositionen der aromatischen Ringe konnte durch Deuterierung dieser Positionen ausgeschlossen werden⁵⁰⁾. Weiterhin ließ sich durch Deuterierung der Azomethinposition bei N-(Benzyliden)-n-butylaminen nachweisen, daß das Wasserstoffatom dieser Gruppierung zunächst nicht abgespalten wird⁵²⁾. Erst nach Umlagerung wird die Azomethinbrücke unter HCN-Eliminierung angegriffen. Rein aliphatische Azomethine werden durch β - und γ -Spaltung abgebaut, ebenfalls ohne primären Angriff auf das Azomethinproton^{53) 54)}.

Als Ursprung für die intensiven $(M-H)^+$ -Peaks kommen bei den Azomethinen I die aromatischen (Weg C), Methin- (Weg A) und Aminwasserstoffatome (Weg B) in Frage.



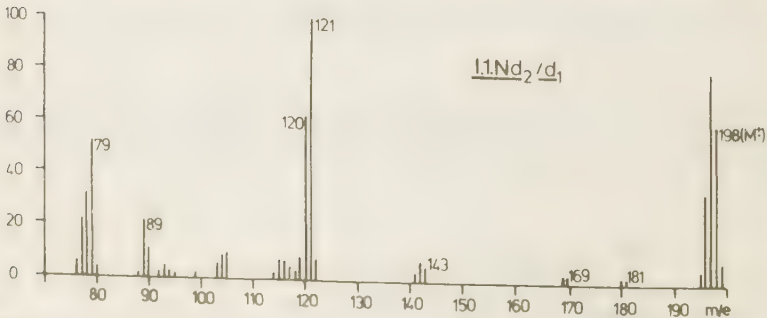
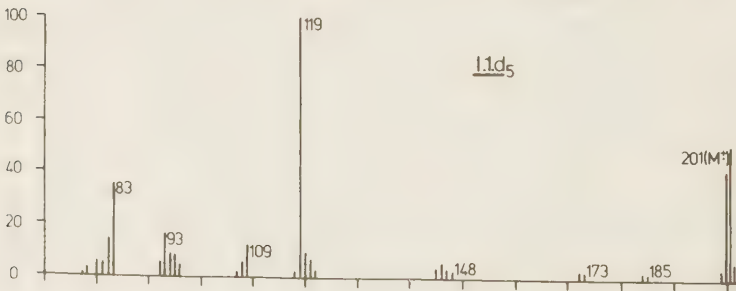
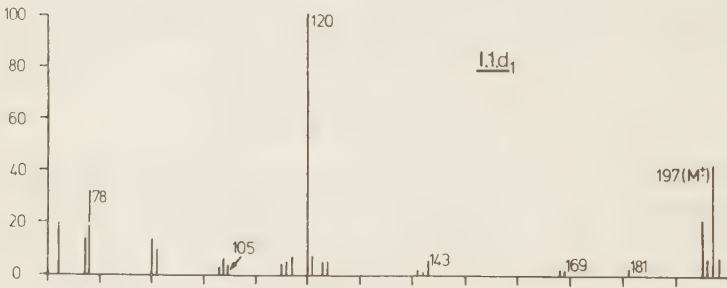
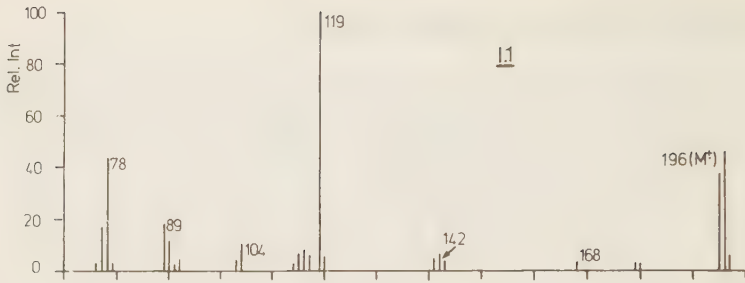


Abb. 3.5 Massenspektren von I.1 und den deuterierten Derivaten I.1.d₁, I.1.d₅ und I.1.Nd₂

Zur Klärung wurden die bereits in Kap. 3.1. erwähnten deuterierten Derivate synthetisiert, für die die Intensitäten des M^+ - und des $(M^+-H)^+$ - bzw. $(M^+-D)^+$ -Peaks in der nachfolgenden Übersicht angegeben sind (s. Abb. 3.5).

	<u>I.1</u>	<u>I.1.d₅</u>	<u>I.1.d₁</u>	<u>I.1.Nd₂/Nd₁</u>
M^+	196 (44.8%)	201 (51.4%)	197 (40.0%)	198 (60.0%)
M^+-1	195 (37.7%)	200 (41.4%)	196 (5.4%)	197 (80.7%)
M^+-2	194 (<1.0%)	199 (3.9%)	195 (20.6%)	196 (34.2%)
				195 (4.8%)

Für I.1.d₅ ist der Fragmentationenpeak zu (M-D) bei m/e 199 sehr wenig intensiv. Weiterhin zeigen die Metastabilenspektren nach der DADI-Methode, daß kein entsprechender Übergang stattfindet. Im Gegensatz dazu wird ein direkter $[M \rightarrow (M-H)]$ -Übergang gefunden, der zu einem intensiven Peak mit m/e 200 führt. Das intensitätsschwache Fragment m/e 199 entstammt nach dem Metastabilenspektrum der Folge $[(M-H)-H]$. Damit ist sichergestellt, daß als Quelle der Wasserstoffabspaltung der Aromat ausgeschlossen werden kann. Die Aminogruppe entzieht sich der quantitativen Deuterierung, so daß mono- (I.1.Nd₁) und bisdeuterierte (I.1.Nd₂) Schiffische Base nebeneinander vorliegen. Jedoch wird aus dem M^+ -Peak für I.1.Nd₂ eine Abspaltung von Wasserstoff mit der DADI-Methode nachgewiesen, die dann - in Zusammenhang mit den Ergebnissen für I.1.d₅ - nur der Azomethingruppe entstammen kann. Den stichhaltigsten Beweis liefert die Fragmentierung des I.1.d₁, bei dem eine ausschließliche (M-2)-Abspaltung nachgewiesen werden kann (Abb. 3.5, 3.6).

Aus Abb. 3.5 geht hervor, daß - neben der (M-H)-Fragmentierung - nur noch wenige intensive Fragmentationen gebildet werden. Zur Diskussion der Spaltungsmechanismen ist auch hier - neben den Hochauflösungsergebnissen und den DADI-Spektren - der Vergleich von I.1 mit den deuterierten Derivaten in Abb. 3.5 hilfreich. So ist das Fragment m/e 180 einem (M-NH₂)-Übergang zuzuordnen bzw. im I.1.Nd₂ einer (M-ND₂)- bzw. (M-NHD)-Abspaltung. Eine Beteiligung der aromatisch gebundenen Wasserstoffatome, die nach dem Metastabilenspektrum des I.1.d₅ möglich wäre, kann ausgeschlossen werden, da der entsprechende Fragmentpeak für I.1.d₁ bei m/e 181, für I.1.d₅ bei m/e 185 auftritt. Die Peaks bei m/e 143 resultieren aus der Folge

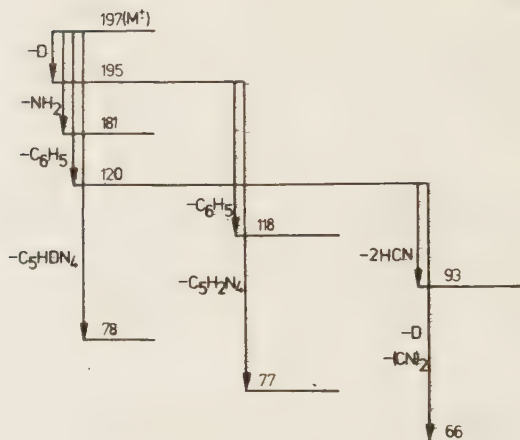


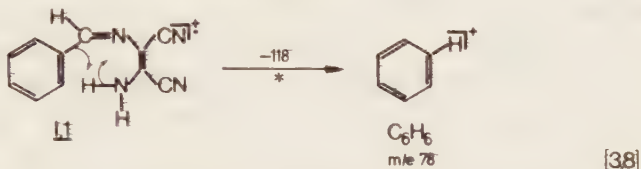
Abb. 3.6 Charakteristische Übergänge im DADI-Spektrum des I.1.d₁

M-H-(CN)₂, wobei die Nitrilgruppen ausschließlich aus dem DMD-Rest abgespalten werden, da für I.1.Nd₂ Peaklagen und Intensitäten denen von I.1 entsprechen. Hier wird ein weiterer Unterschied zu den Massenspektren der N-Benzylidenanilinderivate deutlich, bei denen eine HCN-Eliminierung unter Beteiligung der Azomethinbrücke zu einem Biphenylenanalog gefunden wird⁵⁰). Aus m/e 143 und 142 werden durch weitere HCN-Abspaltung die Fragmente m/e 116 und 115 gebildet, die den Phenylkern enthalten müssen, da die entsprechenden Ionen des I.1.d₅ bei m/e 120 und 121 auftreten.

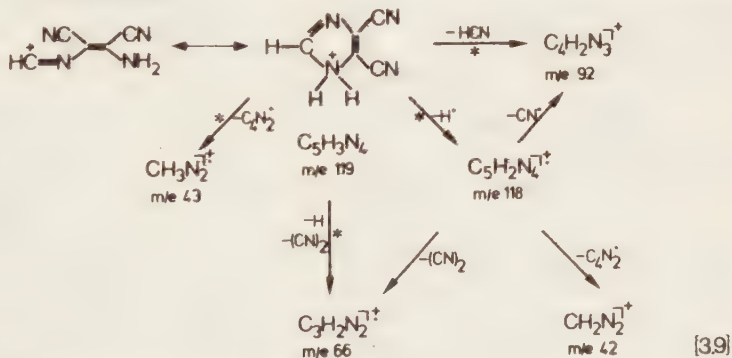
Die Schlüsselbruchstücke des Aromaten bei m/e 78 (C₆H₆⁺), 89 (C₇H₅⁺) und 103 (C₆H₅-CN⁺) bzw. (C₆H₅CHN⁺) sind ebenfalls via Deuterierung leicht zuzuordnen. Die m/e 89, 103 und 104 entstehen unter Beteiligung des Azomethinkohlenstoffatoms und des Aromaten, wie die entsprechenden Fragmentationen in den Spektren des I.1.d₁ (m/e 90, 103 und 105) und I.1.d₅ (m/e 93, 94, 108 und 109) zeigen. Die m/e 77 und 78 stellen nur typische Aromatenbruchstücke ohne Beteiligung des Azomethinwasserstoffatoms dar (s. Abb. 3.5, Tab. 3.6).

Die Bildung von m/e 78 setzt eine H-Wanderung voraus. Da in I.1.Nd₂ m/e 79 auftritt, welches in I.1.d₁ nicht vorkommt, dagegen m/e 93 für I.1.d₅ gemessen wird, ist als Quelle die NH₂-Gruppe sichergestellt nach [3.8]. Das Derivat I.1.d₁ zeigt außerdem ein deutliches

Übergangssignal für M-118 $\xrightarrow{*} 78$, wodurch der Protonenaustausch mit der Aminogruppe bestätigt wird (Abb. 3.6).



Konkurrierend zu der intensiven H-Fragmentierung der Verbindungen I tritt die Bildung eines sehr intensiven Fragmentations mit m/e 119 auf, dessen Intensität wesentlich durch die verschiedenen Substituenten beeinflusst wird. Dieses Fragment wird direkt aus dem Molekülion bzw. (M-H)-Peak durch Bruch der (C-C)-Bindung zwischen Aromat und Azomethinkohlenstoffatom gebildet. Die Massenzahl dieses Spezies ist unabhängig von der Deuterierung im Aromaten, schließt jedoch sowohl die Azomethingruppe als auch die Aminogruppe ein, wie aus der Abb. 3.5 deutlich hervorgeht (I.1.d₁: m/e 120; I.1.Nd₂: m/e 121 und 120). Die hohe Intensität von m/e 119 kann durch die Bildung eines mesomeriestabilisierten, heteroaromatischen Systems mit der Struktur eines protonierten Imidazols bzw. eines offenkettigen Fragmentations erklärt werden ([3.9]).



Die Metastabilenspektren von m/e 119 bzw. 120 der Derivate I.1, I.1.d₁ und I.1.d₅ zeigen einen einheitlichen Fragmentierungsmechanismus, der in [3.9] aufgeführt ist. Die Annahme einer cyclischen Ionenstruktur für m/e 119 wird durch die nachgewiesene Dicyanacetylenabspaltung (nach 119-76 bzw. (119-H)-76) gestützt, da diese nur beim Vorliegen einer cyclischen Form erklärbar ist; bei offenkettigen Systemen der Form des DMD wird eine derartige Abspaltung nicht beobachtet⁵⁾.

Die Fragmentierung 119 $\rightarrow$ 66 sollte zur Folge [119-H-(CN)₂] gehören, da für I.1.d₁ eine Abspaltung nach 120-D-(CN)₂ gefunden wird.

Eine Interpretation mit 119-2HCN wird für I.1.d₁ dadurch ausgeschlossen, daß für die anderen deuterierten Verbindungen nur ein Übergangssignal für die Abspaltung 119 → 66 gefunden wird. Analoge Fragmentierungswege lassen sich allgemein bei di- und tetracyansubstituierten Heterocyclen finden (s. Kap. 7, 5.2.3).

Der bisher diskutierte Fragmentierungsmechanismus von I.1 wird gestützt durch die Metastabilitätspektren und die Hochauflösungsergebnisse für I.1, I.1.d₁, I.1.d₅ und I.1.Nd₂. So läßt sich insgesamt für I.1 das Fragmentierungsschema in Abb. 3.7 angeben. Darin sind auch Ionen enthalten, die wegen ihrer geringen Intensität in Abb. 3.5 nicht auftreten (Intensität <1%).

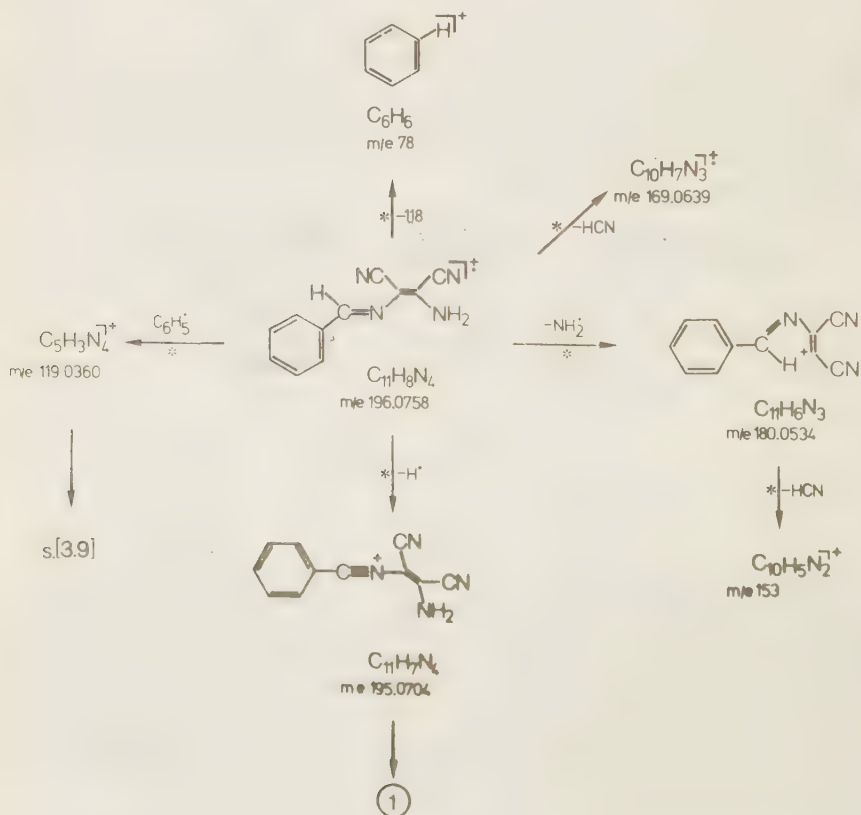
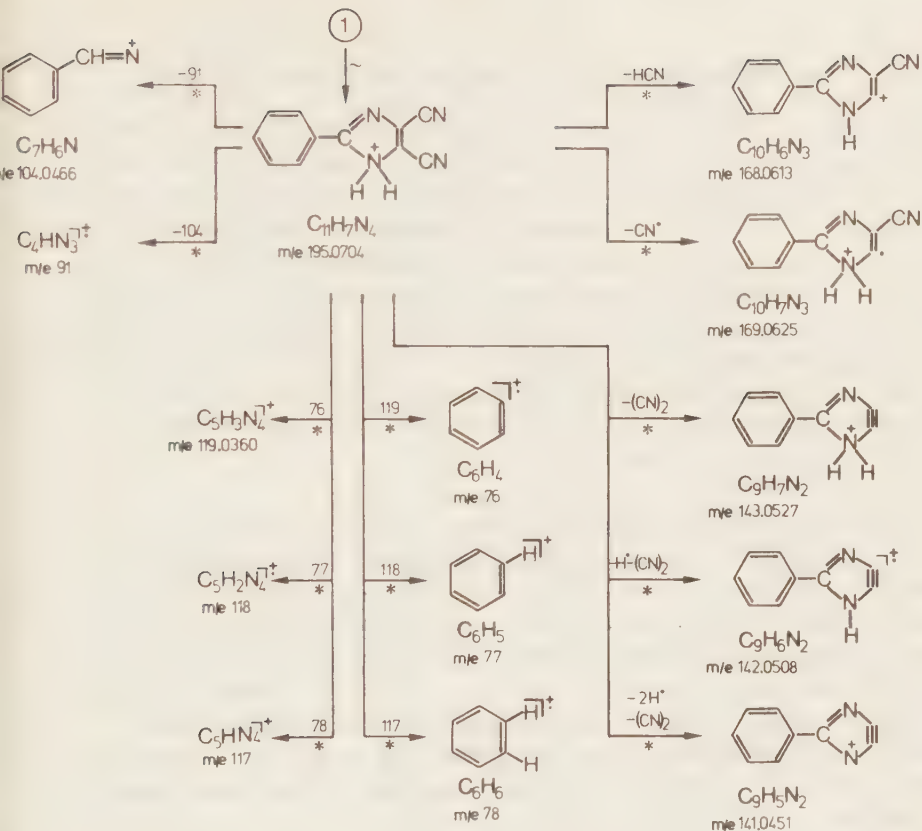


Abb. 3.7 Fragmentierungsschema von I.1



Fortsetzung Abb. 3.7 Fragmentierungsschema von I.1

Das für I.1 gültige Fragmentierungsschema läßt sich prinzipiell auch auf die Abbaumechanismen der substituierten Azomethine I anwenden. Wegen dieser Allgemeingültigkeit und der geringen Intensität der durch die Fragmentierung des DMD-Restes bedingten Ionen (z.B. $M-(HCN, NH_2, -H-(CN)_2)$), wird auf eine weitere Diskussion dieser Fragmentionen bei der Untersuchung der substituierten Schiff-Basen I verzichtet, da andere Fragmentierungen größeres Interesse beanspruchen. Es sei jedoch erwähnt, das die Fragmentierung durch Abbau des DMD-Restes bei diesen Verbindungen in Konkurrenz zur Spaltung der Substituenten am Aromaten tritt. Letztere können bei fragmentierungsgünstigen Substituenten (z.B. $OH-$, NH_2- oder OCH_3 -Gruppen) gegenüber den durch DMD-Abbau in I gebildeten Fragmenten bevorzugt gebildet werden.

3.2.3.2. MS-SPEKTREN DER SUBSTITUIERTEN VERBINDUNGEN I

Einen starken Einfluß auf die Fragmentierungsmechanismen in den Massenspektren üben die Substituenten aus. Dabei wird nicht nur eine Abhängigkeit von der Art, sondern auch von der Stellung der Substituenten beobachtet. Während die meta- und parasubstituierten Schiffschen Basen vergleichbare Abbaumechanismen zeigen, wird für die Orthosubstitutionsprodukte ein ausgeprägter "Orthoeffekt" gefunden. Über ähnliche Einflüsse der Substituenten in 2-Stellung wird auch bei den N-Benzylidenanilinen berichtet^{(49) (50) (59)}. Jedoch lassen sich signifikante Unterschiede zwischen diesen und den hier dargestellten Azomethinen I feststellen, wie an entsprechender Stelle ausgeführt werden wird.

Als typische Beispiele sollen zunächst die Daten für das 2- und 4-Nitrobenzylidendiaminomaleonitril (I.10 und I.12) diskutiert werden. Aus dem Vergleich der in Abb. 3.8 dargestellten Spektren ist ersichtlich, daß für das Paraprodukt I.12 nur wenige intensive Fragmente ausgewiesen werden. Nach einer Fragmentierungsfolge M-H-NO₂ zu m/e 194 wird für dieses Ion ein mit I.1 vergleichbarer Abbau gefunden. Wegen der dominierenden (M-122)-Spaltung wird m/e 119 zum Basispeak, neben der Ausbildung eines intensiven (M-H)-Ions. Aufgrund der Hochauflösungsergebnisse und der Metastabilenspektren nach der DADI-Methode läßt sich für I.12 das in Abb. 3.9 dargestellte Abbauschema angeben.

Im Gegensatz zu I.12 ist die Spaltung nach M-122 → 119 im Orthoderivat I.10 stark untergeordnet (Abb. 3.8). Dafür tritt die Bildung des Fragments m/e 135, sowie Ionen der Massenzahlen 193, 91 und 79 in den Vordergrund. Dagegen wird eine (M-H)-Fragmentierung nicht mehr beobachtet, was auf eine Einbeziehung des Methinprotons in einen Umlagerungsprozeß hinweist. Für das nach der Primärionisation gebildete Molekülion A (s. Abb. 3.10) lassen sich zwei umgelagerte Formen B und C formulieren, die mit den beobachteten Zerfällen aus dem Molekülion übereinstimmen.

Ein Zerfallsmechanismus analog Weg D in Abb. 3.10 ((M-OH)-Spaltung) stellt beim N-(2-Nitrobenzyliden)-anilin den Hauptfragmentierungsweg dar^{(50) (59)}. Für das untersuchte DMD-Derivat I.10 ist dieser Abbau jedoch stark untergeordnet. Hier wird mit sehr viel höheren Intensitäten die Abspaltung von H₂O und nachfolgende NO-Fragmentie-

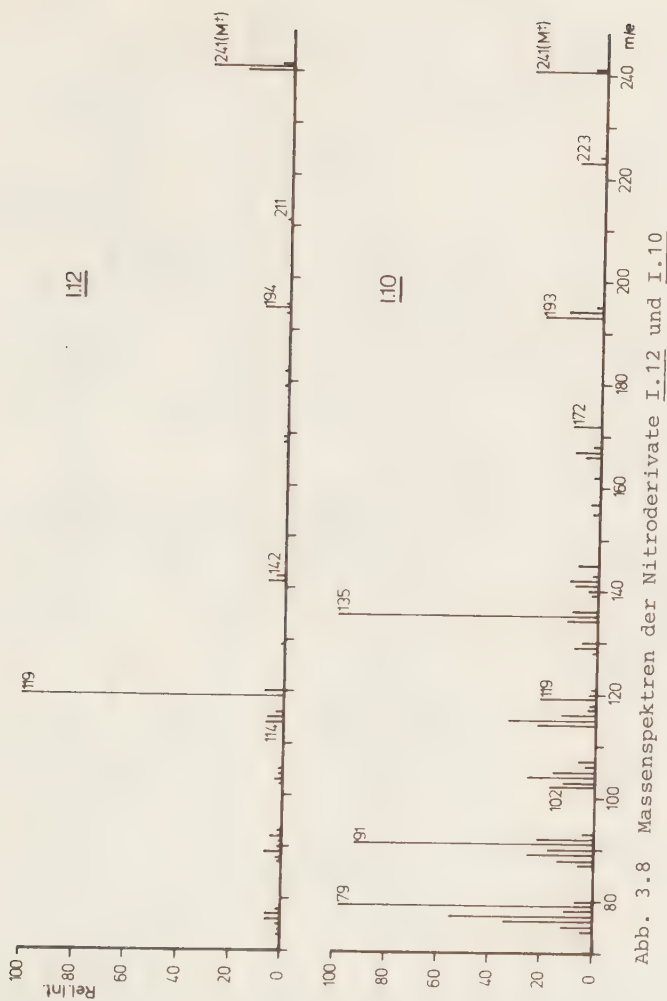
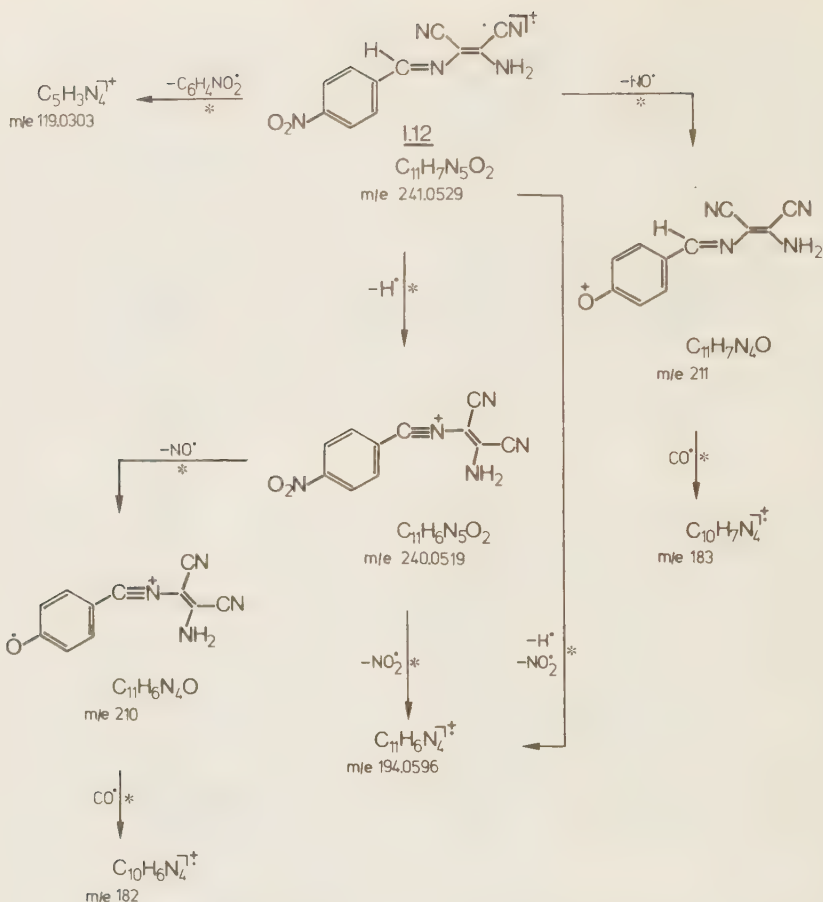


Abb. 3.8 Massenspektren der Nitroderivate I.12 und I.10

rung gefunden, die beim 2-Nitrobenzylidenanilin nicht auftritt⁵⁹⁾.
 Die bevorzugte Eliminierung von H₂O für I.10 wird bedingt durch die
 leichte Abspaltbarkeit der Wasserstoffatome der Aminogruppe nach
 Weg F aus Form C (Abb. 3.10).
 Weiterhin tritt im 2-Nitrobenzylidenanilin ein Fragmentation der Mas-
 senzahl m/e 135 nicht auf, welches für I.10 den Basispeak darstellt.
 Die Bildung dieses Fragmentes setzt eine umgelagerte Form B des Mo-
 lekülions voraus, welche die direkte Bildung von m/e 135 nach Weg E
 erklärt.
 Die nominelle Massenzahl m/e 119 in I.10 läßt nach [3.10] verschie-

Abb. 3.9 Fragmentierungsschema von I.12

dene Ionenstrukturen zu. Durch Hochauflösung (Peak-Matching) wurde für m/e 135 ein Einzelpeak der Elementzusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4$ gefunden. Demnach wird ausschließlich das Imidazolsystem gefunden, was mit dem Fragmentierungsverhalten von I.1 übereinstimmt. Aus dem Spektrenvergleich von I.10 mit I.12 wird eine konkurrierende Wechselwirkung zwischen zwei Orthosubstituenten und der (CH=N)-Gruppe deutlich. Im p-Nitroprodukt ist der - durch die Aminogruppe des DMD-Restes bedingte - Orthoeffekt bestimmend, so daß m/e 119 Basispeak wird. Dagegen zeigt das o-Nitroprodukt eine bevorzugte Umlagerung unter Beteiligung der Nitrogruppe, was zur intensiven

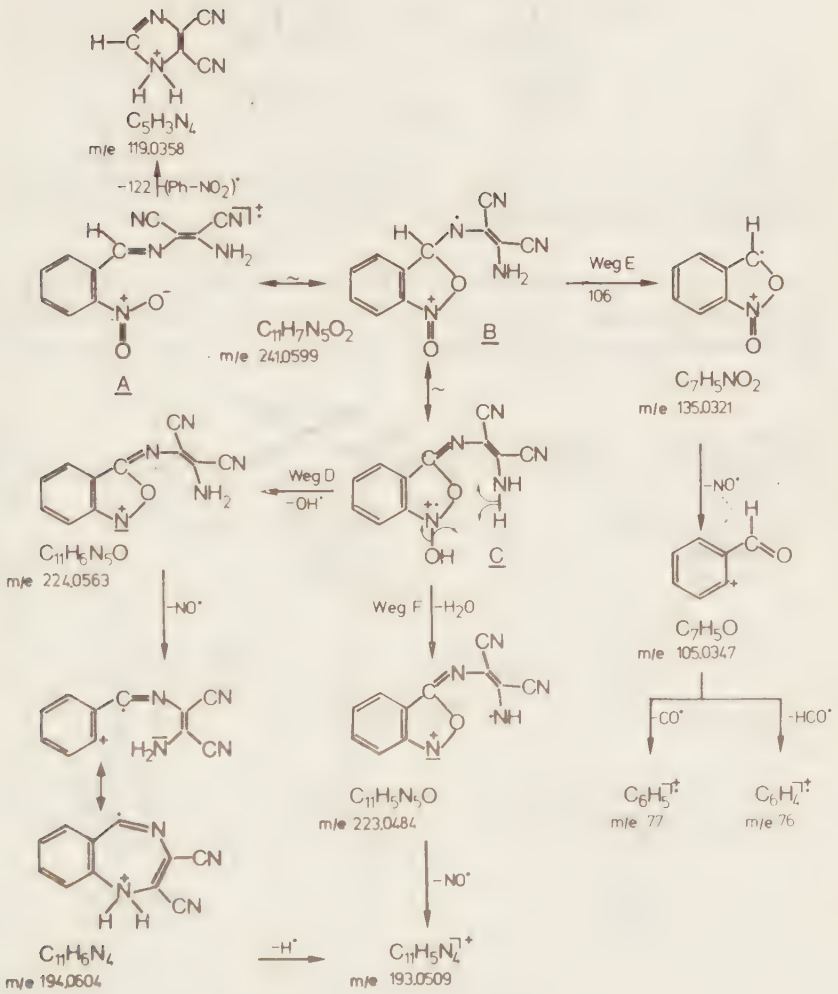
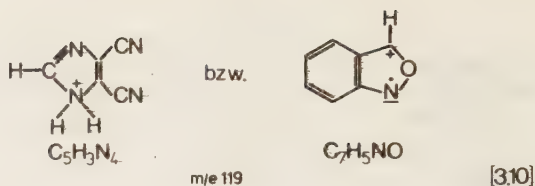
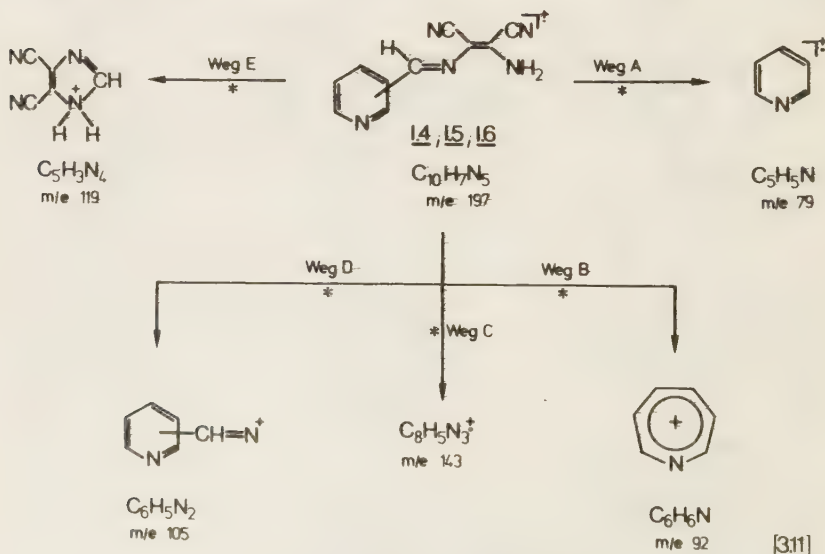


Abb. 3.10 Fragmentierungsschema von **I.10**



Ausprägung von m/e 135 führt, während die Intensität von m/e 119 drastisch verringert wird.

Im Gegensatz zu den Nitroderivaten werden bei den isomeren Pyridinderivaten I.4, I.5 und I.6 die in [3.11] aufgeführten, konkurrierenden Fragmentierungswege beobachtet (s. Abb. 3.11 und Tab. 3.6).



Einerseits erfolgt die charakteristische Fragmentierung zu m/e 119 (Weg E), andererseits führt die Tropyliumspaltung (Weg B) unter H-Wanderung zur Ausbildung des resonanzstabilisierten Azatropyliumsystems ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^+$, m/e 92). Daneben wird die Bildung des Heteroaromaten $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (m/e 79) unter H-Wanderung von der NH_2 -Gruppe wie bei I.1 (Weg A), die Bildung von $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_3$ (m/e 143) unter Abspaltung von 2HCN aus dem Molekülion und die Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ (m/e 105) nach Weg D beobachtet. Für diese Abspaltungen werden entsprechende Hochauflösungsergebnisse und Übergangssignale gefunden.

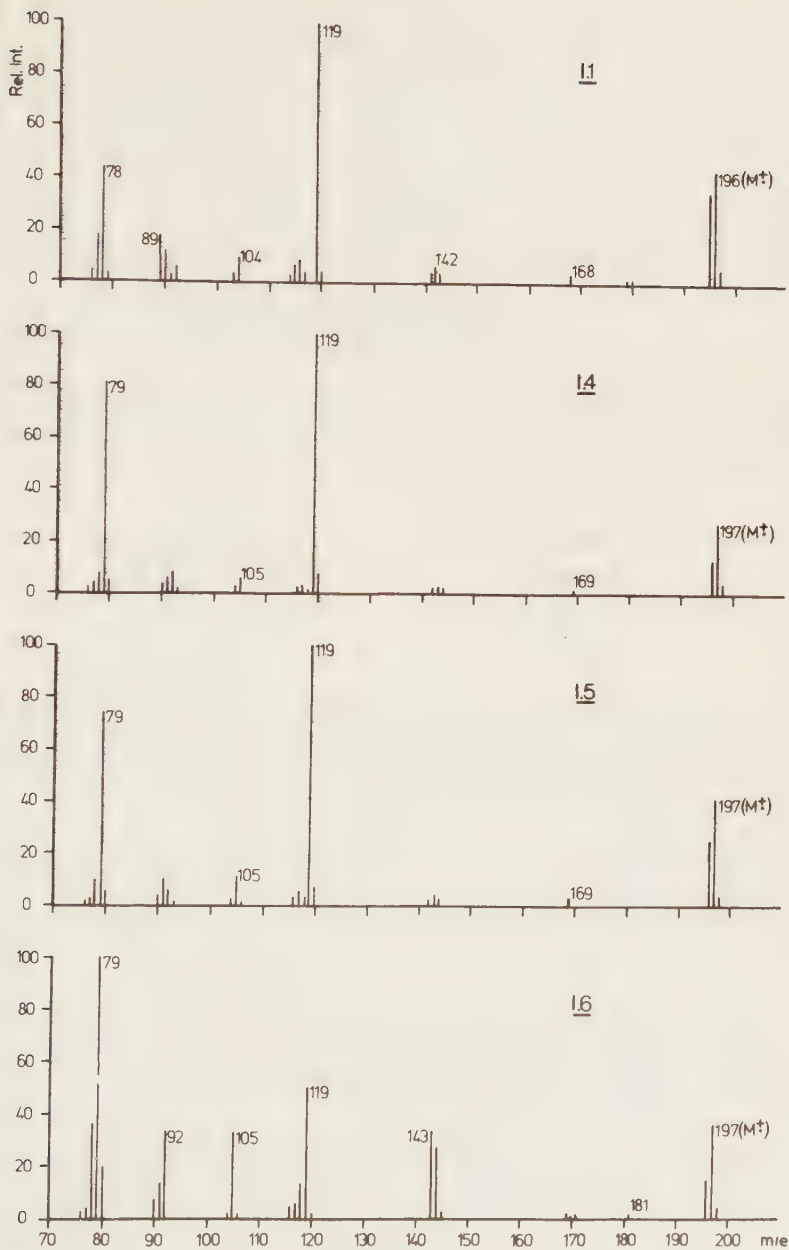
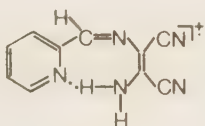
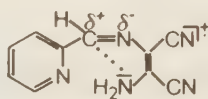


Abb. 3.11 Massenspektren der isomeren Pyridinderivate I.4, I.5 und I.6 sowie von I.1 (als Vergleichsspektrum)

Die Art der Substitution am Pyridinkern führt zu drastischen Unterschieden in den Massenspektren der Isomeren (Abb. 3.11). So zeigen die m- und p-Produkte (I.4 und I.5) Fragmentierungen mit vergleichbaren Intensitäten, wobei die Wege A und E bevorzugt werden. Dagegen ist die Intensität von m/e 119 für das o-Derivat deutlich geringer, während die Intensität der nach den Wegen A,B,C und D gebildeten Ionen ansteigt. Dieser Orthoeffekt läßt sich dadurch erklären, daß nach der Primärionisation eine intramolekulare Wechselwirkung der Aminwasserstoffatome mit dem N-Atom des Pyridinringes die Stabilisierung des cyclischen Übergangszustandes I.6.A in [3.12] bedingt. Dadurch wird eine Wechselwirkung nach I.6.B verringert und damit gleichzeitig die Möglichkeit der Bildung von m/e 119 eingeschränkt. Diese intramolekularen Wasserstoffbrücken werden auch im IR-Spektrum von I.6 nachgewiesen (s. Kap. 3.2.1.).



I.6.A



I.6.B

[3.12]

Wie aus Abb. 3.11 weiterhin hervorgeht, bestätigen die im Vergleich zu I.1 um eine Einheit höheren Massenzahlen der Fragmentionen der Pyridinderivate das für I.1 angegebene Fragmentierungsverhalten.

In ähnlicher Weise wie bei den Pyridinisomeren lassen sich zu [3.11] analoge Fragmentierungsmechanismen für die übrigen Schiffischen Basen diskutieren. Die wesentlichen Fragmentionen sind dazu in Tab. 3.6 zusammengestellt. Ihre Intensität ist deutlich vom Substituentenmuster abhängig. Abweichungen von den Fragmentierungsmöglichkeiten nach [3.11] werden dann beobachtet, wenn Substituenten zusätzliche konkurrierende Zerfälle induzieren können. Solche Anomalien treten besonders durch den Einfluß des Orthoeffektes auf.

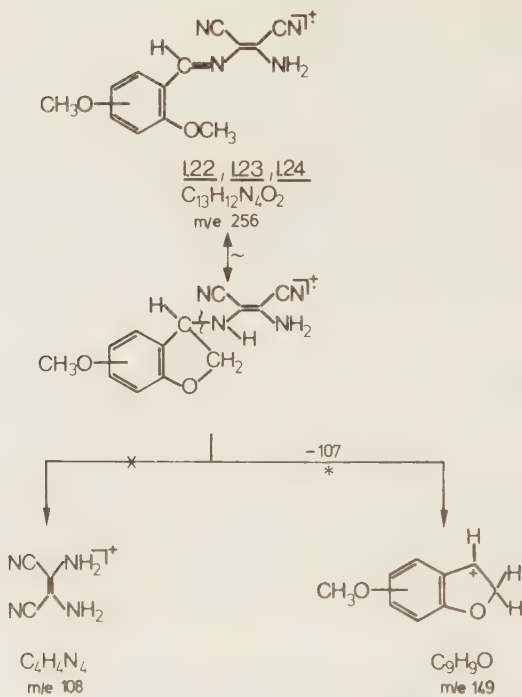
Im allgemeinen werden - neben den intensiven Molekülionen und (M-H)-peaks sowie dem Ion m/e 119 - mit hohen Intensitäten solche Bruchstücke gefunden, die analog Weg A in [3.11] durch H-Wanderung von der Aminogruppe gebildet werden. Diese Fragmentionen sind zumeist unabhängig von der Art und Anzahl der Substituenten. Für die ortho-substituierten Derivate werden normalerweise höhere Intensitäten als für die meta- und parasubstituierten Azomethine erhalten.

Diese Tendenz wurde für die isomeren Pyridinderivate bereits diskutiert, wird jedoch auch beim Vergleich von I.13 (2-Chlor), I.14 (3-Chlor) mit I.15 (4-Chlor), von I.16 (2,4-Dichlor), I.17 (3,4-Dichlor) mit I.18 (2,6-Dichlor), von I.37 (2-COOH) mit I.38 (4-COOH) und auch von I.29 (2-Hydroxy), I.30 (3-Hydroxy) mit I.31 (4-Hydroxy) deutlich. Die bevorzugte Bildung von $(C_6H_5OH)^+$ in I.29 bzw. von $(C_6H_5COOH)^+$ in I.37 (s. Tab. 3.6) dürfte auch hier - wie bei den Pyridinderivaten - auf eine intramolekulare Stabilisierung eines cyclischen Übergangszustandes nach der Primärionisation zurückzuführen sein. Auf entsprechende Wechselwirkungen wurde schon innerhalb der Diskussion der IR-Spektren hingewiesen.

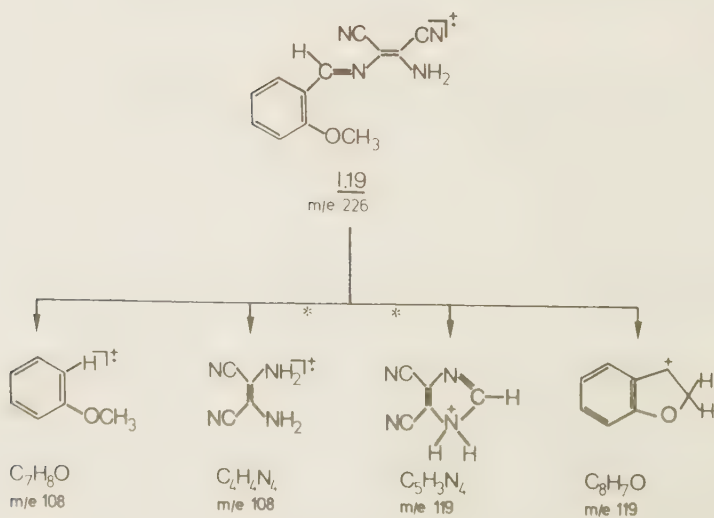
Ein signifikantes Beispiel für einen zu den Wegen A-E in [3.11] konkurrierenden Mechanismus wird - wie bereits ausgeführt - für das 2-Nitroderivat I.10 gefunden. In diesem Fall erzwingt die Konkurrenzreaktion nach Weg E in Abb. 3.10 durch eine Umlagerung unter Beteiligung des Orthosubstituenten die bevorzugte Ausbildung des Fragmentes m/e 135. Ähnlich ausgeprägte Konkurrenzmechanismen werden beim Vergleich der Carboxyverbindungen (I.37 und I.38), der Methoxyderivate I.19, I.20 und I.21, sowie für die Dimethoxyverbindungen I.22, I.23 und I.24 beobachtet.

Für letztere werden die Fragmentierungswege durch die Anwesenheit des Orthosubstituenten charakterisiert, wodurch das Ion m/e 149 (100%) bevorzugt gebildet wird nach [3.13]. Daneben könnte auch nach H-Wanderung und Abspaltung eines Benzofuranderivates das Diaminomaleonitril mit m/e 108 ($C_4H_4N_4$) entstehen. Dieser Weg entspräche der als bevorzugt gefundenen Fragmentierung von 2-Methoxybenzylidenanilin⁴⁹⁾. Für die hier dargestellten und untersuchten Dimethoxyverbindungen ist dieser Weg völlig untergeordnet: m/e 108: I.22 mit 2.6%, I.23 mit 3.1%, I.24 mit 7.3%.

Für das 2-Methoxyderivat I.19 ergibt sich die Schwierigkeit, daß, nach den für die Dimethoxyverbindungen geltenden Fragmentierungsregeln, verschiedene Fragmentionen gleicher nominaler Masse auftreten können [3.14]. Für die Meta- und Paraproducte I.20 und I.21 kann ein Fragment $C_4H_4N_4$ mit m/e 108 nicht nachgewiesen werden. Da weiterhin für die verschiedenen Dimethoxyverbindungen m/e 108 nur stark untergeordnet gefunden wird, sollte diesem Ion die Elementarzusammensetzung C_7H_8O zuzuordnen sein, was durch die Hochauflösungsergebnisse gestützt wird. Die exakte Massenbestimmung von m/e 119 ergibt für I.20 und I.21 ausschließlich eine Zusammensetzung $C_5H_3N_4$, während für



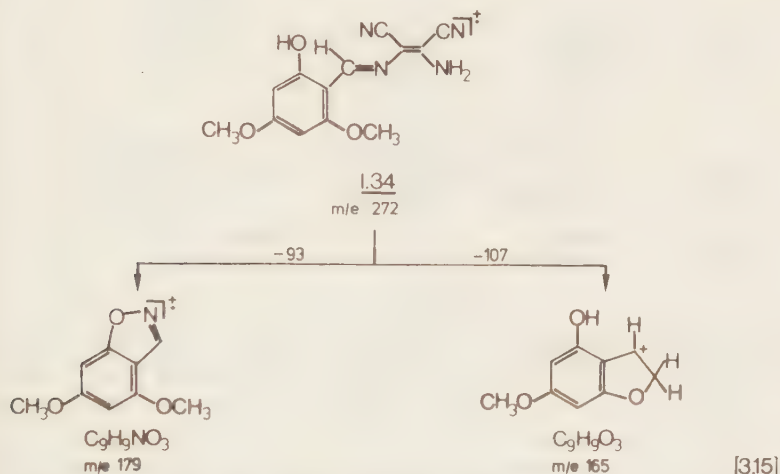
[3.13]



[3.14]

I.19 beide möglichen Alternativen mit einem Intensitätsverhältnis von $C_8H_7O:C_5H_4N_3 = 2:1$ berücksichtigt werden müssen (bestimmt durch Peak-Matching).

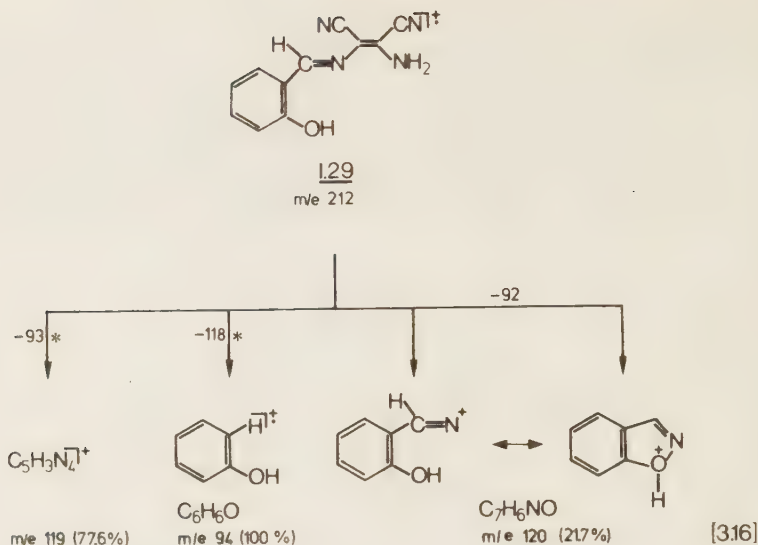
Die hohe Tendenz von orthoständigen Methoxygruppen, nach Umlagerung mit dem Azomethinkohlenstoffatom ein Benzofuranderivat zu bilden, wird auch für I.34 deutlich [3.15]. Es wird bevorzugt $C_9H_9O_3$ mit m/e 165 (100%) und nur untergeordnet $C_9H_9NO_3$ (m/e 179 (3.3%)) gebildet.



Eine Spaltung - analog zur Bildung von $C_9H_9NO_3$ für I.34 nach [3.15] - sollte im N-(2-Hydroxybenzyliden)-diaminomaleonitril I.29 zu C_7H_5NO (m/e 119) führen und wäre damit in niedrigaufgelösten Spektren nicht von $C_5H_3N_4$ zu unterscheiden. Nach der Hochauflösung wird für m/e 119 (77.6%) in I.29 per Peak-Matching ein Einzelpeak der Elementzusammensetzung $C_5H_3N_4$ gefunden. Die Daten für I.33 (5-Brom-2-hydroxybenzylidenderivat) mit m/e 119 (100%) und C_7H_4BrNO (m/e 197 (<1%)) ergänzen die Aussage der Hochauflösungsergebnisse für I.29.

Die Fragmentierung zu m/e 120 wird auch bei den m- und p-Hydroxyderivaten I.30 und I.31 beobachtet, wobei für diese nur eine offenkettige Form gebildet werden kann. Auch in den Massenspektren der isomeren Hydroxybenzylidenaniline^{49) 50)} stellt die Fragmentierung zu m/e 120 einen der wesentlichen Abbauege dar.

Typisch für die Fragmentierung von I.29, I.30 und I.31 sind weiterhin - neben einem intensiven (M-H)-Übergang - konkurrierende Abbauege nach $M \rightarrow 119$ und $M \rightarrow 94$ (C_6H_5OH), wie aus Tab. 3.6 deutlich hervorgeht. Die Bildung von m/e 94 aus einem durch Wasserstoffbrück-

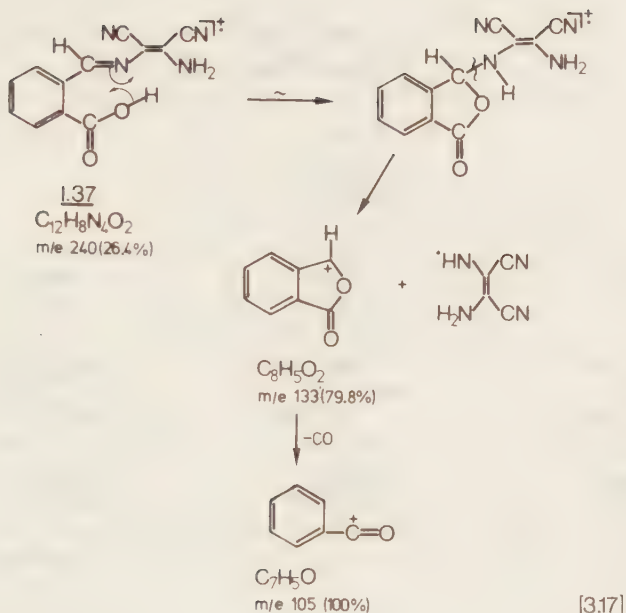


ken stabilisierten Übergangszustand wurde bereits diskutiert. Daher ist für das Orthoprodukt die Intensität von m/e 94 auch sehr viel höher als für I.30 und I.31, für welche die Bildung von m/e 119 gegenüber der von m/e 94 bevorzugt ist.

Da die zur Umlagerung befähigten Aminwasserstoffatome bei den Hydroxybenzylidenanilinen nicht vorhanden sind, ist die Bildung von m/e 94 dort stark untergeordnet (<5%). Dafür werden Übergänge nach M-93 (M-C₆H₅O mit 20%) und M-120 (M-(HO-C₆H₄-CHN) mit 100%) gefunden; die Bildung von m/e 93 ist dagegen wenig intensiv (<5%)^{49) 50)}.

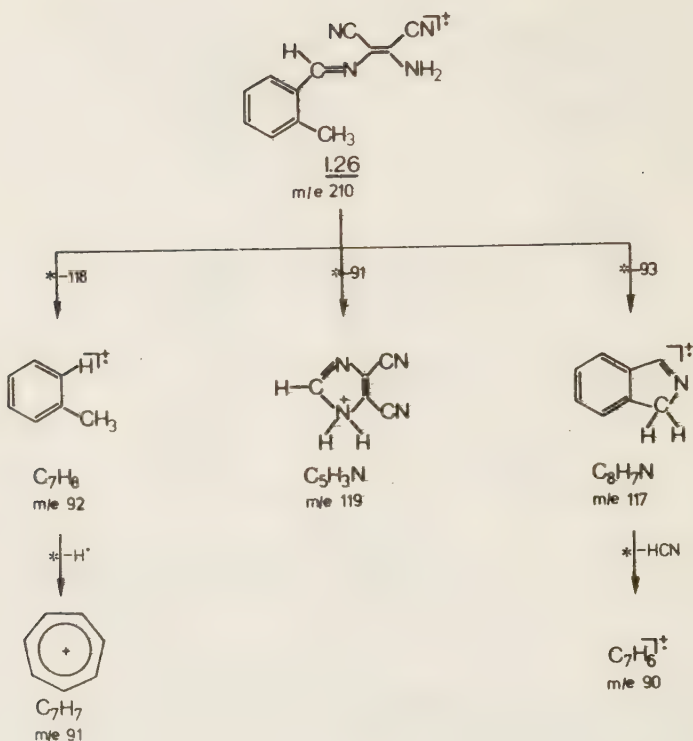
Für das 2-Carboxybenzylidenderivat I.37 muß ein - zum 2-Nitroderivat I.10 analoges - cyclisches Umlagerungsprodukt formuliert werden nach [3.17]. Eine weitere Analogie zu I.10 besteht in der geringen Ausbildung des (M-H)-Fragmentions (3.9%). Eine Umlagerung nach [3.17] ist für das 4-Carboxyderivat I.38 nicht möglich, so daß m/e 133 nur mit einer Intensität von <1% und m/e 105 mit 26.1%, der (M-H)-Peak jedoch mit 38.6% auftritt. Für I.38 wird das Zerfallsmuster durch die bevorzugte Fragmentierung analog Weg E in [3.11] zu m/e 119 (I.37 (46.6%), I.38 (100%)) bestimmt.

Bei den isomeren Methylderivaten I.26, I.27 und I.28 ist die Intensität des (M-H)-Peaks von der Stellung des Substituenten in gleiche



Weise wie bei den Carboxyverbindungen abhängig (Tab. 3.6). Für die o-Methylbenzylidenverbindung I.26 konkurriert die (M-H)-Abspaltung (20.2%) sowohl mit der Bildung von m/e 119 (55.7%) als auch mit einer Umlagerung zu m/e 117 ($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ (100%)). In den Spektren der m- und p-Derivate ist m/e 117 dagegen stark untergeordnet (5.2% bzw. 6.0%), während sowohl m/e 119 (100% bzw. 77.4%) als auch die (M-H)-Ionen (74.7% bzw. 91.9%) stark bevorzugt gebildet werden. Die Konkurrenz der Bildung von m/e 119 und m/e 117 wird auch in den DADI-Spektren deutlich. Während für I.26 ein intensives Übergangssignal $M \rightarrow 117$ und kein Signal $M \rightarrow 119$ gefunden wird, stellen sich die Verhältnisse für das m- und p-Produkt genau umgekehrt dar. Diese Meßdaten, sowie die relativ geringe Intensität des (M-H)-Ions für I.26, unterstützen die Annahme, daß sich für das Orthoderivat ein stabiles, cyclisches Umlagerungsprodukt nach [3.18] bildet. Dieses kann bei I.27 und I.28 nicht entstehen und muß dort offenkettig als $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$ formuliert werden.

Es werden weiterhin intensive Übergangssignale für die Bildung von $M \rightarrow 92$ ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) bzw. (M-H) $\rightarrow 91$ ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) gefunden, da sich die gebildeten Ionen durch Ausbildung der energetisch günstigen Tropy-



[318]

liumstruktur stabilisieren können.

Allen diskutierten Spektren ist die Bildung des Fragmentions m/e 1 durch Angriff auf die (C-C)-Bindung zwischen Aromat und Azomethinkohlenstoffatom gemeinsam. Die Intensität dieses Schlüsselbruchstückes ist bei den Orthoprodukten durch die Konkurrenzfragmentierungen über die diskutierten Umlagerungsreaktionen bestimmt. Daher ist für diese die Bildung von m/e 119 im wesentlichen nur von der Fähigkeit des Orthosubstituenten zur Umlagerung zu Fünfringheterocyclen nach der Primärlionisation abhängig. Dagegen besteht für die in *m*- und *p*-Stellung substituierten Derivate eine Abhängigkeit von dem elektronischen Effekt, den der jeweilige Substituent auf die (C-C)-Bindung ausübt. Dies kann halbquantitativ durch einen Vergleich der Intensitäten von m/e 119 mit den entsprechenden Hammett-Parametern σ erfaßt werden. Dazu wird die Intensität des Ions m/e 119 in I.1 ver-

glichen mit der Intensität des gleichen Fragmentes für die Spektren der m- und p-Derivate. Als Bezugspunkte dienen die Intensitäten der jeweiligen Molekülionenpeaks. Die Berechnung erfolgte nach [3.19] und die so ermittelten Werte sind in den Graphen der Abb. 3.12 dargestellt.

$$I_o = \frac{\text{Rel. Int. von 119 (in I.1)}}{\text{Rel. Int. von 196 (M}^+ \text{ von I.1)}}$$

$$I = \frac{\text{Rel. Int. von 119 (in I)}}{\text{Rel. Int. von M}^+ \text{ (in I)}}$$

$$\lg \frac{I}{I_o} = F(\sigma) \quad [3.19]$$

Die angegebenen Regressionsgraden wurden durch eine Parameterschätzung mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Für die empirischen Korrelationskoeffizienten r ergeben sich die folgenden Werte:

$$r(\text{meta}) = 0.98$$

$$r(\text{para}) = 0.83$$

Dabei wird deutlich, daß sowohl für die Meta- als auch für die Paraproducte eine positive ($r > 0$) Korrelation besteht. Demnach erhöhen elektronenziehende Substituenten (z.B. $-\text{NO}_2$) die Intensität des Fragmentes m/e 119, weil die Bindungsstärke der (C-C)-Bindung herabgesetzt wird. Elektronenschiebende Substituenten üben einen gegenteiligen Einfluß aus. Für die Metaproducte wird eine hohe Korrelation ($r=0.98$) gefunden, während die Werte für die Paraderivate weniger hoch korrelieren ($r=0.83$).

Letzteres ist nicht ungewöhnlich, da die Substituenteneinflüsse speziell für die Parasubstitution nicht unerheblich vom Erstsubstituenten (hier dem DMD-Rest) beeinflußt werden. Besonders dieser Ersts substituent dürfte wegen seiner ausgeprägten Konjugationsmöglichkeiten einen starken Einfluß auf den Zweitsubstituenten in Parastellung ausüben. Trotzdem gibt die gefundene Trendgerade die Verhältnisse bei der Bildung von m/e 119 korrekt wieder.

Die aus den Parameterschätzungen errechenbaren Steigungen m zeigen fast identische Werte ($m(\text{para})=0.58$, $m(\text{meta})=0.59$), was auf einen gleichartigen Fragmentierungsmechanismus zur Bildung von m/e 119 für Meta- und Paraproducte schließen läßt.

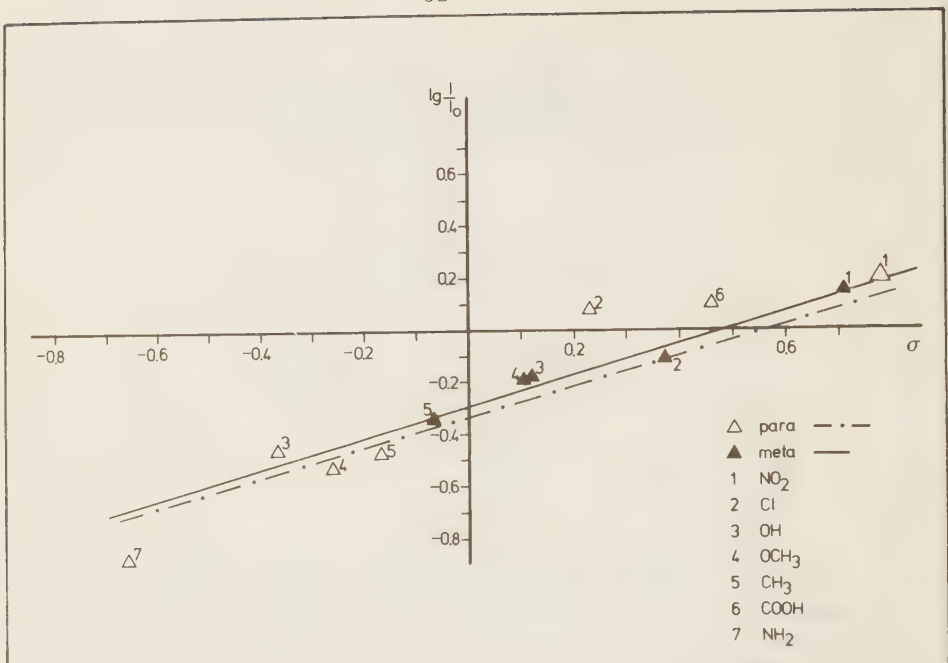
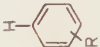
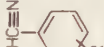
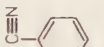


Abb. 3.12 Abhängigkeit der Intensität von m/e 119 von den Hammett-Parametern σ

Die Korrelation von einfachen Spaltungsprozessen mit den Hammett-Parametern wurde zuerst von F.W. MCLAFFERTY⁵⁵⁾ eingeführt und inzwischen auf das Fragmentierungsverhalten von N-Benzylidenanilinen⁵⁰⁾ Benzophenonen⁵⁵⁾⁵⁶⁾ und Azobenzolderivaten⁵⁷⁾ angewendet. Trotz der beschränkten zahlenmäßigen Genauigkeit der σ -Werte⁵⁸⁾ stellt diese halbquantitative Methode eine Möglichkeit dar, den Einfluß eines Substituenten auf einen massenspektroskopischen Spaltungsprozeß zu erfassen, wie die Diskussion zu einigen der in dieser Arbeit untersuchten monosubstituierten Derivate I zeigt.

Tab. 3.6 Elektronenstoßionisationsspektren der Azomethine I

Nr.	M ⁺	M ⁺ -H ⁺	m/e 119	M ⁺ -118 	M ⁺ -119 	M ⁺ -92 	M ⁺ -93 	M ⁺ -106	M ⁺ -107
I.1 %B	196 44.8	195 37.7	100	78 42.9	77 17.5	104 10.2	103 3.8	90 9.9	89 18.0
I.1.d ₁ %B	197 43.7	195 22.5	120 100	78 41.9	77 12.5	105 3.7	104 6.0	91 10.6	90 14.6
I.1.d ₅ %B	201 51.4	200 41.4	100	83 36.2	82 14.7	109 12.5	108 6.0	95 9.1	94 9.0
I.2 %B	246 100	245 80.1	54.0	128 76.3	127 20.1	154 8.4	153 16.7	140 7.4	139 20.4
I.3 %B	296 100	295 63.3	2.8	178 16.8	177 15.8	204 21.3	203 38.6	190 3.2	189 10.5
I.4 %B	197 28.0	196 13.7	100	79 80.9	78 8.8	105 5.8	104 1.8	91 3.0	90 2.2

<u>I.5</u>	197	196		79	78	105	104	91	90
%B	40.9	25.2	100	74.4	10.3	10.7	2.7	11.1	4.2
<u>I.6</u>	197	196		79	78	105	104	91	90
%B	37.4	15.4	29.4	100	38.5	35.8	1.5	14.1	7.6
<u>I.7</u>	202	201		84	83	110	109	96	95
%B	100	84.4	37.0	28.9	2.5	20.8	7.0	17.8	6.7
<u>I.8</u>	185	184		67	66	93	92	79	78
%B	100	29.6	2.5	15.8	7.9	13.8	10.8	22.6	8.6
<u>I.9</u>	186	185		68	67	94	93	80	79
%B	100	100	86.5	81.9	6.1	37.8	38.2	55.6	17.1
<u>I.10</u>	241	240		123	122	149	148	135	134
%B	26.2	<1	21.8	<1	<1	<1	<1	100	11.3
<u>I.11</u>	241	240		123	122	149	148	135	134
%B	31.6	21.9	100	1.2	<1	1.2	<1	<1	<1
<u>I.12</u>	241	240		123	122	149	148	135	134
%B	28.2	17.0	100	1.3	<1	<1	<1	<1	<1
<u>I.13</u>	230	229		112	111	138	137	124	123
%B	30.3	29.2	100	37.8	1.9	5.3	2.7	1.6	1.9

<u>I.14</u>	230	229	112	111	138	137	124	123
%B	58.2	41.6	12.5	6.9	7.3	4.2	3.1	5.1
			100					
<u>I.15</u>	230	229	112	111	138	137	124	123
%B	37.4	30.5	16.8	8.0	8.8	4.8	4.2	5.0
			100					
<u>I.16</u>	264	263	146	145	172	171	158	157
%B	37.1	33.5	23.9	1.4	5.6	3.7	1.9	1.3
			100					
<u>I.17</u>	264	263	146	145	172	171	158	157
%B	26.0	21.1	4.9	2.2	3.1	2.3	<1	1.0
			100					
<u>I.18</u>	264	263	146	145	172	171	158	157
%B	40.8	26.5	91.6	1.7	10.8	6.0	3.9	2.1
			100					
<u>I.19</u>	226	225	108	107	134	133	120	119
%B	91.3	63.1	59.8	9.7	5.7	4.6	20.1	100
			100					
<u>I.20</u>	226	225	108	107	134	133	120	119
%B	68.2	41.6	48.5	3.4	6.2	4.5	6.8	100
			100					
<u>I.21</u>	226	225	108	107	134	133	120	119
%B	100	<1	41.4	1.8	20.2	15.7	8.0	67.5
			67.5					
<u>I.22</u>	256	255	138	137	164	163	150	149
%B	68.5	27.9	5.0	2.2	2.9	2.0	10.0	100
			9.3					

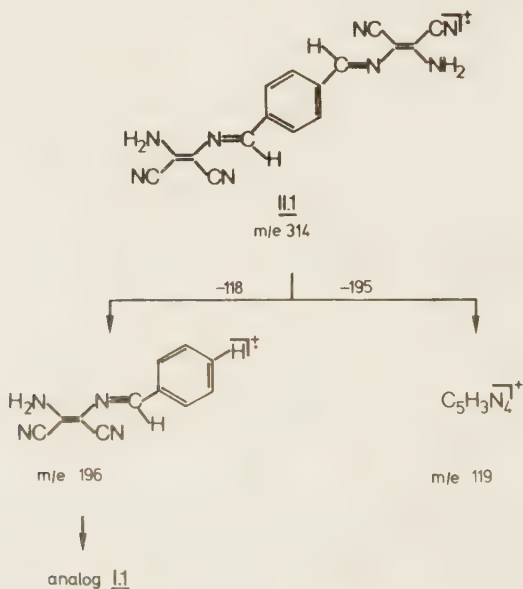
Fortsetzung Tab. 3.6

<u>I.23</u>	256	255	138	137	164	163	150	149
%B	71.4	28.2	23.6	1.0	1.6	1.8	10.2	100
<u>I.24</u>	256	255	138	137	164	163	150	149
%B	48.8	62.0	20.3	<1	<1	<1	9.2	100
<u>I.25</u>	286	285	168	167	194	193	180	179
%B	100	20.4	9.0	<1	<1	<1	<1	<1
<u>I.26</u>	210	209	92	91	118	117	104	103
%B	83.7	20.2	33.4	47.0	27.9	100	9.1	31.0
<u>I.27</u>	210	209	92	91	118	117	104	103
%B	97.0	74.7	48.7	32.8	10.0	5.2	3.3	13.1
<u>I.28</u>	210	209	92	91	118	117	104	105
%B	100	91.9	46.1	32.9	13.1	6.0	4.5	15.0
<u>I.29</u>	212	211	94	93	120	119	106	105
%B	100	91.1	84.4	4.7	22.7	84.4	6.7	12.9
<u>I.30</u>	212	211	94	93	120	119	106	105
%B	67.3	47.3	45.9	5.0	14.0	100	1.3	4.6
<u>I.31</u>	212	211	94	93	120	119	106	105
%B	100	87.6	47.2	4.8	20.4	78.4	7.0	5.8

%B	100	54.8	12.7	57.1	3.7	12.8	10.9	5.2	1.6
<u>I.33</u>	290	289		172	171	198	197	184	183
%B	51.7	26.6	100	29.3	2.9	6.2	3.1	3.3	4.1
<u>I.34</u>	272	271		154	153	180	179	166	165
%B	65.7	45.0	9.2	5.5	4.0	5.3	3.3	9.1	100
<u>I.35</u>	242	241		124	123	150	149	136	135
%B	100	64.6	46.2	29.0	1.3	8.4	3.5	<1	3.5
<u>I.36</u>	256	255		138	137	164	163	150	149
%B	100	49.1	70.0	7.8	12.4	<1	<1	<1	3.7
<u>I.37</u>	240	239		122	121	148	147	134	133
%B	26.4	3.9	46.6	30.9	<1	5.3	2.8	17.1	79.8
<u>I.38</u>	240	239		122	121	148	147	134	133
%B	65	38.4	100	9.8	<1	6.3	<1	<1	<1
<u>I.39</u>	239	238		121	120	147	146	133	132
%B	100	56.8	3.4	6.1	<1	12.8	43.0	<1	7.2
<u>I.40</u>	211	210		93	92	119	118	105	104
%B	100	25.4	51.5	43.9	14.8	51.5	21.6	5.1	21.6
<u>I.41</u>	211	210		93	92	119	118	105	104
%B	100	63.0	29.4	44.6	10.8	29.4	22.8	4.6	17.2

3.2.3.3. MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN II

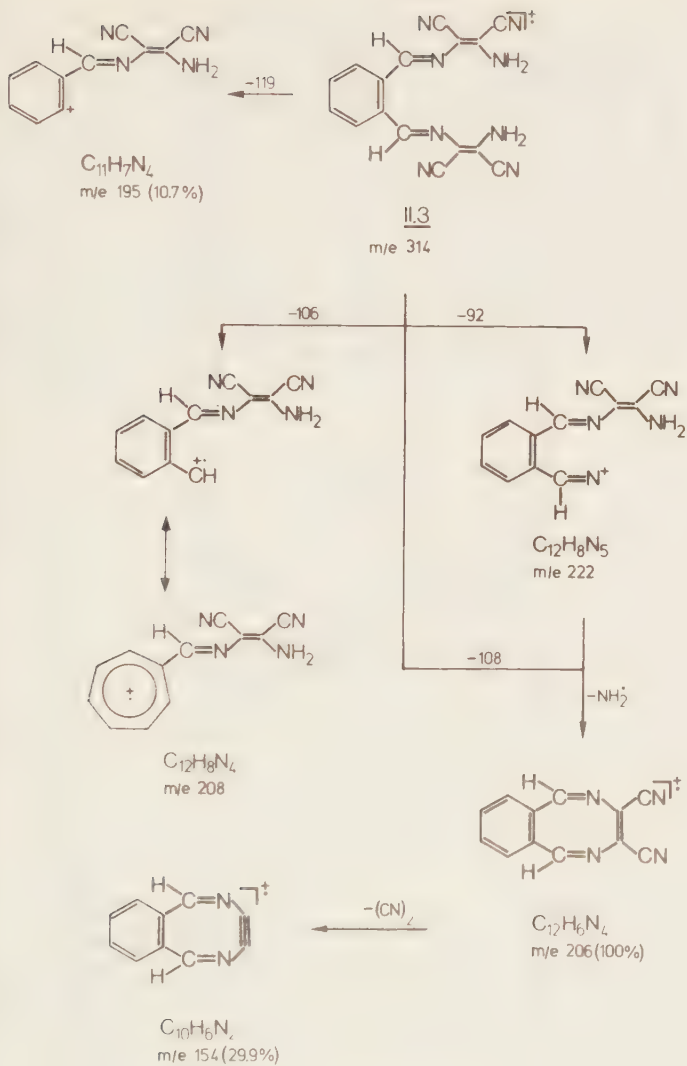
Im folgenden soll diskutiert werden, inwieweit die - in Kap. 3.2.3. gefundenen - Abbaumechanismen von I übertragbar sind auf die von II. Das Massenspektrum von II.1 (Abb. 3.13 und Tab. 3.7) zeigt einen intensiven Molpeak und (M-H)-Peak, während ein (M-2)-Ion nicht gebildet wird. Daraus folgt, daß nach der Primärionisation nur eine Azomethingruppe angegriffen wird. Die für I.1 gefundenen (M-NH₂,-HCN, usw.) Abspaltungen des DMD-Restes werden auch für II.1 beobachtet. Die Hauptfragmentierung besteht nach [3.20] in der Bildung von m/e 196, d.h. in einer Fragmentierung unter H-Wanderung zum energetisch günstigen Benzylidenderivat I.1. Durch einen zu I.1 analogen Abbau dieses Fragmentes ist die hohe Intensität von m/e 119 zu erwarten. Dieses Ion kann auch durch Abspaltung von C₁₁H₇N₄ aus dem Molekülion gebildet werden.



[3.20]

Das Metaprodukt II.2 weist - mit anderen Intensitäten - die gleichen Peaks wie II.1 aus (Tab. 3.7).

Dagegen wird für II.3 ein drastisch veränderter Abbau gefunden (Abb. 3.13). Die Peaks m/e 196 (2.2%), 119 (7.9%) sind nunmehr stark untergeordnet, da die Orthostellung der Substituenten verschiedene Konkurrenzfragmentierungen nach [3.21] induziert. Die nach diesem Fragmentierungsschema gebildeten Ionen m/e 208, 206 und 222 werden unter

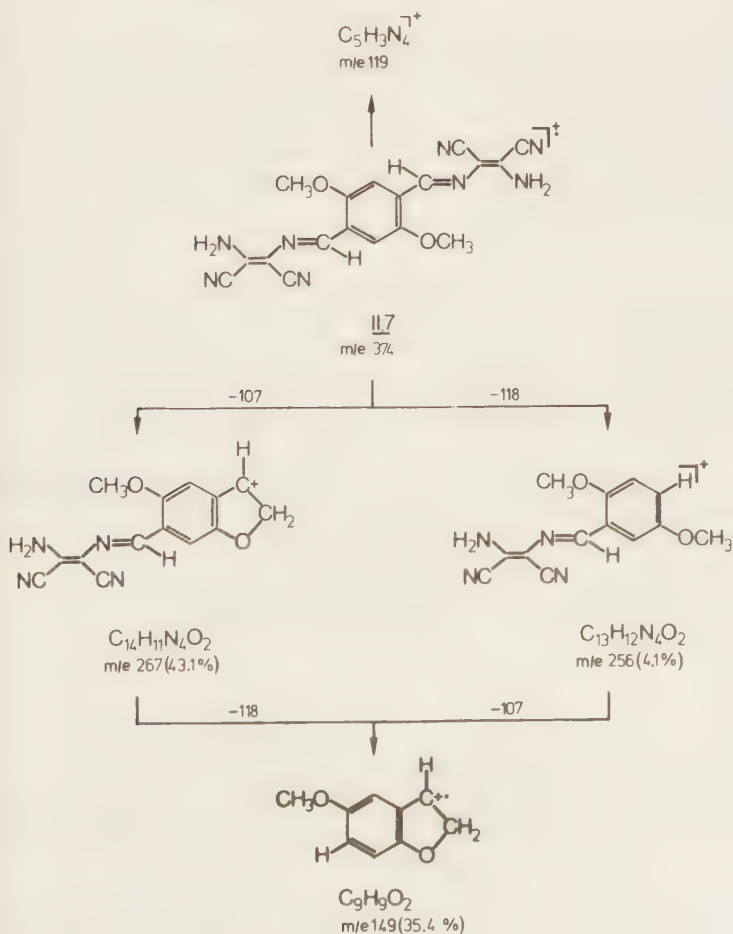


CN-, HCN- und (CN)₂-Eliminierung abgebaut



Abb. 3.13 Massenspektren der Verbindungen II.1 und II.3

Dies wird sehr deutlich beim Vergleich des durch Methoxygruppen substituierten II.7 mit den Spektren und Abbaumechanismen der 2-Methoxyverbindungen wie z.B. I.19 (s.[3.14]). Demnach ist 1.) die Bildung von m/e 119 ($C_5H_3N_4$) als Fragmentation und 2.) das Auftreten eines (M-107)-Ions mit der Struktur eines substituierten Benzofurans (m/e 267) zu erwarten. Fragmentationen mit entsprechenden Massenzahlen werden nach [3.22] und Tab. 3.7 auch gefunden. Zusätzlich tritt noch ein Fragment m/e 255 (20.7%) durch einen Prozeß (M-119) $\rightarrow$ 225 auf. Das Ion m/e 149 kann sowohl analog Weg A in [3.11] aus m/e 267 als auch über m/e 256 gebildet werden. Aufgrund der hohen Intensität von m/e 267 ist die Fragmentationenbildung von m/e 149 über das Benzofuranderivat sicherlich bevorzugt.

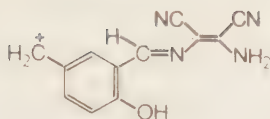


[3.22]

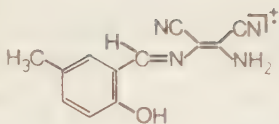
Für die Fragmentationenbildung von II.6 ist die Umlagerung unter H-Wanderung aus der Aminogruppe sowie die Abspaltung von $C_5H_3N_4$ nach (M-119) $\rightarrow$ 317 und (M-118) $\rightarrow$ 318 ebenfalls bestimmend. Als bifunktionelle Verbindung wird für II.6 eine zweifache Umlagerung bzw. Abspaltung von 118 und/oder 119 zu m/e 198, 199 und 200 unter Ausbildung des aromatischen Grundsystems beobachtet (Tab. 3.7 und [3.23]). Als o-Hydroxyderivat ist - analog zur Bildung von m/e 120 in I.29 nach [3.16] - eine (M-92) $\rightarrow$ 344 Fragmentbildung zu erwarten, was gleichzeitig den in [3.16] angegebenen Zerfallsmechanismus für I.29 stützt. Als Konkurrenzreaktionen werden Spaltungen an der Methylenbrücke zu m/e 225, 226 bzw. unter Abspaltung von 225 zu m/e 211 gefunden.

Die bifunktionellen DMD-Derivate des Thiophens (II.4) und Anthracens (II.5) weisen prinzipiell die gleichen Abbauege wie II.1 auf, denn es werden Fragmentationen nach M-119, M-118 und M $\rightarrow$ 119 gebildet (Tab. 3.7). Zusätzlich treten die - für die entsprechenden Aromaten bzw. die analogen Monosubstitutionsprodukte I.3 und I.7 typischen - Fragmentierungen auf.

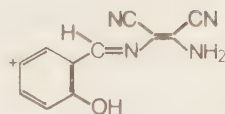
Eine Zusammenfassung der Diskussion der Untersuchung der Massenspektren von I und II ergibt, daß die Fragmentierungsmechanismen von II im wesentlichen mit denen von I übereinstimmen. Bei Kenntnis der verschiedenen Einflüsse der jeweiligen Substituenten können die MS-Spektren als analytische Methode zu Unterscheidung der meta/para-substituierten Azomethine I und II von den Orthosubstitutionsprodukten herangezogen werden, da nur bei diesen spezifische Umlagerungen unter Einbeziehung der Substituenten möglich sind. Eine Differenzierung zwischen Meta- und Paraprodukten ist sehr viel schwieriger, wie aus der Diskussion der Relation zwischen der Bildungstendenz eines Fragmentions (m/e 119) und den Substituentenparametern nach Hammett hervorgeht.



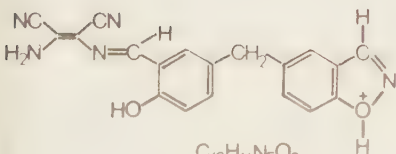
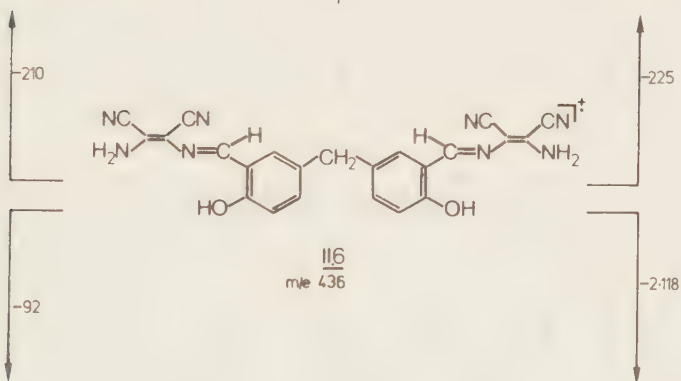
$C_{12}H_9N_4O$
m/e 225 (37.7%)



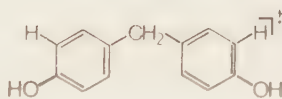
$C_{12}H_{10}N_4O$
m/e 226 (57.7%)



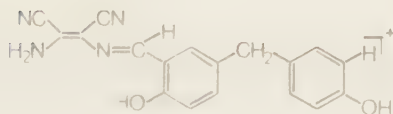
$C_{11}H_7N_4O$
m/e 211 (18%)



$C_{19}H_{14}N_8O_2$
m/e 344 (8.1%)



$C_{13}H_{10}O_2$
m/e 200 (47.7%)



116
m/e 436

Tab. 3.7 Elektronenstoßionisationsspektren der Azomethine II (s.a. Tab. 3.6)

Nr.	M ⁺	M ⁺ -H	m/e 119	M ⁺ -118	M ⁺ -119	M ⁺ -92	M ⁺ -93	M ⁺ -106	M ⁺ -107
<u>II.1</u>	314	313		196	195	222	221	208	207
%B	56.1	31.3	100	55.2	11.8	2.1	1.2	1.7	3.3
<u>II.2</u>	314	313		196	195	222	221	208	207
%B	31.2	<1	81.0	100	<1	2.6	<1	<1	2.7
<u>II.3</u>	314	313		196	195	222	221	208	207
%B	53.5	2.6	7.9	2.2	10.7	17.2	5.2	44.8	61.2
<u>II.4</u>	320	319		202	201	228	227	214	213
%B	86.4	12.6	53.6	16.7	33.6	3.2	1.5	5.1	9.4
<u>II.5</u>	414	413		296	295	322	321	308	307
%B	55.0	15.6	23.4	47.0	100	17.0	21.6	55.8	6.8
<u>II.6</u>	436	435		318	317	344	343	330	329
%B	30.8	19.1	47.5	36.5	36.1	8.1	3.0	<1	<1
<u>II.7</u>	374	373		256	255	282	281	268	267
%B	100	24.2	41.9	4.1	20.7	2.3	<1	8.9	43.1

4. SUBSTITUIERTE 4,5-DICYANIMIDAZOLE

4.1. SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN

Heteroaromatische 1,2-Dinitrile sind u.a. als mögliche Ausgangsverbindungen zur Synthese von N_4 -Chelaten⁶⁰⁾ oder - nach Umsetzung mit Hydrazin - von Diaminophthalazinderivaten von Interesse. Daher ist eine einfache Synthese und die Charakterisierung von - in 2-Stellung substituierten - 4,5-Dicyanimidazolen III wünschenswert.

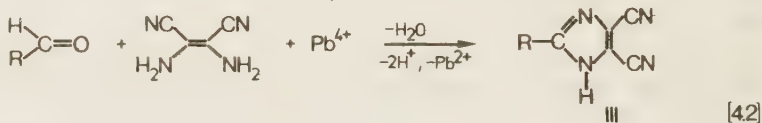
Wie in Kap. 2.1. ausgeführt, sind diese auf verschiedenen Wegen zugänglich. Dabei stellt die Oxidation der Schiffischen Basen I die präparativ einfachste Methode dar. Die nach dieser Methode bisher dargestellten 4,5-Dicyanimidazole wurden durch Einleiten von nitrosen Gasen in eine ätherische Lösung der entsprechenden Schiffischen Base⁷⁾ (nur am Beispiel des N-(Benzyliden)-diaminomaleonitrils (I.1) durchgeführt) bzw. durch mehrtägiges Kochen einer Lösung von I in Tetrahydrofuran mit z.B. Dichlordicyan-p-benzochinon¹⁰⁾ dargestellt. Beide Methoden sind relativ zeitaufwendig bzw. nur bedingt anwendbar, da die Löslichkeit der Azomethine I in den verwendeten Lösungsmitteln z.T. nur gering ist. Daher wurde die Oxidation der Aldimine in dieser Arbeit in Eisessig unter Verwendung von Blei-(IV)-Acetat durchgeführt nach [4.1]. Dabei entsteht bei der Umsetzung von z.B. N-Benzyliden-diaminomaleonitril (I.1) bei Raumtemperatur schon nach zwei Stunden das 4,5-Dicyan-2-phenylimidazol (III.1) mit einer Ausbeute von 62%. Bei Verlängerung der Reaktionszeit auf 12 h erhöht sich die Ausbeute auf 78% (s. exp. Teil und Tab. 4.1).



Die Verwendung von Eisessig ist deshalb von Vorteil, weil sowohl die eingesetzten Azomethine I als auch das Oxidationsmittel darin gut löslich sind. Die entstehenden Imidazole III fallen nach der Reaktion beim Verdünnen mit Wasser oder nach Einengen im Vakuum aus. Nach dieser Methode wurden als ausgewählte Beispiele die Aldimine I.1, I.7, I.9, I.12, I.21 und I.23 zu den Dicyanimidazolen III.1 - III.4, III.6 und III.7 umgesetzt. Auch hier gelingt

die Synthese unabhängig von der Art des Substituenten mit guten Ausbeuten (Tab. 4.1).

Wie in Kap. 3.1. schon ausgeführt, lassen sich die Azomethine I ebenfalls in Eisessig synthetisieren (s. Tab. 3.1). Daher bietet sich die Möglichkeit einer einfachen Direktsynthese der Imidazole aus den entsprechenden Aldehyden nach [4.2] an. Dies wurde exemplarisch für die Darstellung von III.5 durchgeführt. Dazu wurde 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd mit DMD in Eisessig kondensiert, anschließend der Reaktionslösung die berechnete Menge Blei-(IV)-Acetat zugesetzt und nach einer Reaktionszeit von 12 h bei Zimmertemperatur wie oben beschrieben aufgearbeitet.



Mit Hilfe dieser Direktsynthese wurde weiterhin der Benzaldehyd-d₅ mit DMD zum pentadeuterierten Imidazol III.1.d₅ umgesetzt, welches zur spektroskopischen Charakterisierung der Verbindungen III wertvoll ist.

4.2. CHARAKTERISIERUNG

4.2.1. INFRAROT- UND ELEKTRONENSPEKTREN

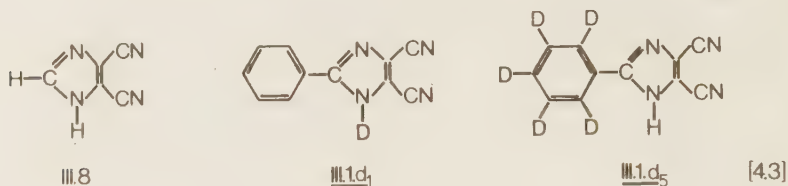
Als Vergleich zur Diskussion der IR-Spektren von III wurden die Spektren des Imidazols und des 4,5-Dicyanimidazols (III.8) zusätzlich herangezogen (s. [4.3]). Imidazol zeichnet sich durch starke Absorptionen im Bereich zwischen 3150 und 2500 cm⁻¹ aus, wobei die Banden bei 3100 cm⁻¹ den CH-Valenzschwingungen, die übrigen dieses Bereiches den NH-Schwingungen zuzuordnen sind⁴⁵⁾ (s. Abb. 4.1). In 4,5-Dicyanimidazol (III.8) tritt dagegen nur eine, relativ breite Bande bei 3250 cm⁻¹ auf, während die übrigen Absorptionen bis 2500 cm⁻¹ nur schwach ausgeprägt sind (Abb. 4.1). Eine scharfe Bande bei 3110 cm⁻¹ ist der CH-Valenzschwingung zuzuordnen, deren hohe Intensität auf eine Kombination mit der NH-Valenzschwingung schließen läßt. Die Schwerpunktlage der NH-Schwingung und deren geringe Intensität im Bereich 3000-2500 cm⁻¹ läßt auf eine geringe Assoziation der NH-Gruppierung schließen.

	-imidazol	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel	Mol.- Masse ^{d)}	C	H	N
III.1	4,5-Dicyan-2-phenyl-	78 ^{a)}	269 261 ⁷⁾	$C_{11}H_6N_4$	Ber. 194.2 Gef. 194.0	68.04	3.11	28.85
III.2	4,5-Dicyan-2-(4-nitrophenyl)-	63 ^{b)}	257	$C_{11}H_5N_5O_2$	Ber. 239.2 Gef. 239.0	55.24	2.11	29.28
III.3	4,5-Dicyan-2-(4-methoxyphenyl)-	75 ^{a)}	235	$C_{12}H_8N_4O$	Ber. 224.2 Gef. 224.0	64.28	3.60	24.99
III.4	4,5-Dicyan-2-(2,5-dimethoxy- phenyl)-	77 ^{a)}	253	$C_{13}H_{10}N_4O_2$	Ber. 254.3 Gef. 254.0	61.41	3.96	22.04
III.5	4,5-Dicyan-2-(3,4,5-trimethoxy- phenyl)-	45 ^{a)}	253	$C_{14}H_{12}N_4O_3$	Ber. 284.3 Gef. 284.0	59.15	4.25	19.71
III.6	4,5-Dicyan-2-(2-thenyl)-	68 ^{a)}	280	$C_9H_4N_4S$	Ber. 200.2 Gef. 200.0	53.99	2.01	27.98
III.7	4,5-Dicyan-2-(2-furyl)-	47 ^{c)}	268	$C_9H_4N_4O$	Ber. 184.2 Gef. 184.0	58.70	2.19	30.42
						58.30	2.24	30.22

a) Farblose Nadeln aus wässr. Äthanol. - b) Hellgelbe Nadeln aus wässr. Äthanol. - c) Farblose Verbindung aus wässr. Äthanol.

d) Die Mol.-Massen wurden massenspektroskopisch bestimmt.

Ähnliche Absorptionsmuster mit meistens zwei bis drei Banden zwischen $3200-3090\text{ cm}^{-1}$ zeigen auch die hier synthetisierten Dicyanimidazolderivate III. Die geringe Assoziation über NH-Brücken läßt sich durch Deuterierung von III.1 mit Methanol- d_1 zeigen. So erscheinen im III.1.d₁ die ND-Valenzschwingungen bei $2400-2300\text{ cm}^{-1}$ (Abb. 4.1). Demnach zeigt das NH:ND-Verhältnis von 1.33 eine geringe Assoziation im deuterierten Produkt an³⁸⁾.



Die Absorptionen für die $(\text{C}\equiv\text{N})$ -Gruppierung sind im Vergleich zu den entsprechenden Banden in I um 20 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Weiterhin treten zumeist zwei Absorptionen auf, was auf die Nichtäquivalenz der beiden Nitrilgruppen schließen läßt.

Zur Interpretation der IR-Absorptionen im Bereich $1700-625\text{ cm}^{-1}$ von III.8 und des substituierten Derivates III.1 wurde neben III.1.d₁ noch das pentadeuterierte Derivat III.1.d₅ herangezogen. So läßt sich die schwache Absorption bei 1630 cm^{-1} bei allen Imidazolen auf die $(\text{C}=\text{N})$ -Valenzschwingung zurückführen (Abb. 4.1). Für III.1 und III.1.d₁ tritt bei 1605 cm^{-1} die $(\text{C}=\text{C})$ -Absorption des Aromaten auf, die für III.1.d₅ und III.8 nicht auftreten. Die $(\text{C}=\text{C})$ -Valenzschwingung des Heterocyclus für III.1 und III.1.d₁ erscheint bei 1560 cm^{-1} , für III.1.d₅ und III.8 mit vergleichbarer Intensität bei 1580 cm^{-1} . Die Absorption bei 1525 cm^{-1} in III.1, 1510 cm^{-1} in III.1.d₅ und 1520 cm^{-1} in III.1.d₁ sind der $(\text{N}-\text{CR}=\text{N})$ -gruppierung zuzuordnen. Diese Bandenlage soll für - in 2-Stellung substituierte - Imidazole bzw. Benzimidazole typisch sein⁴⁶⁾. Da jedoch auch in III.8 bei 1545 cm^{-1} eine Absorption für die $(\text{N}=\text{CH}-\text{N})$ -Gruppe gefunden wird, bietet sich daraus keine Möglichkeit, eine Aussage über das Substitutionsmuster zu gewinnen.

Den starken Banden bei 1475 und 1460 cm^{-1} für III.1 lassen sich Aromatenschwingungen zuordnen, da diese in III.1.d₁ mit gleichen Intensitäten, in III.1.d₅ dagegen nicht mehr auftreten. Ebenso lassen sich die Absorptionen mittlerer bis starker Intensität bei 1315 , 1170 , 1120 und 790 cm^{-1} auf Aromatenschwingungen zurückführen. Weiterhin tritt für III.1 eine typische Bandengruppierung bei 1305 ,

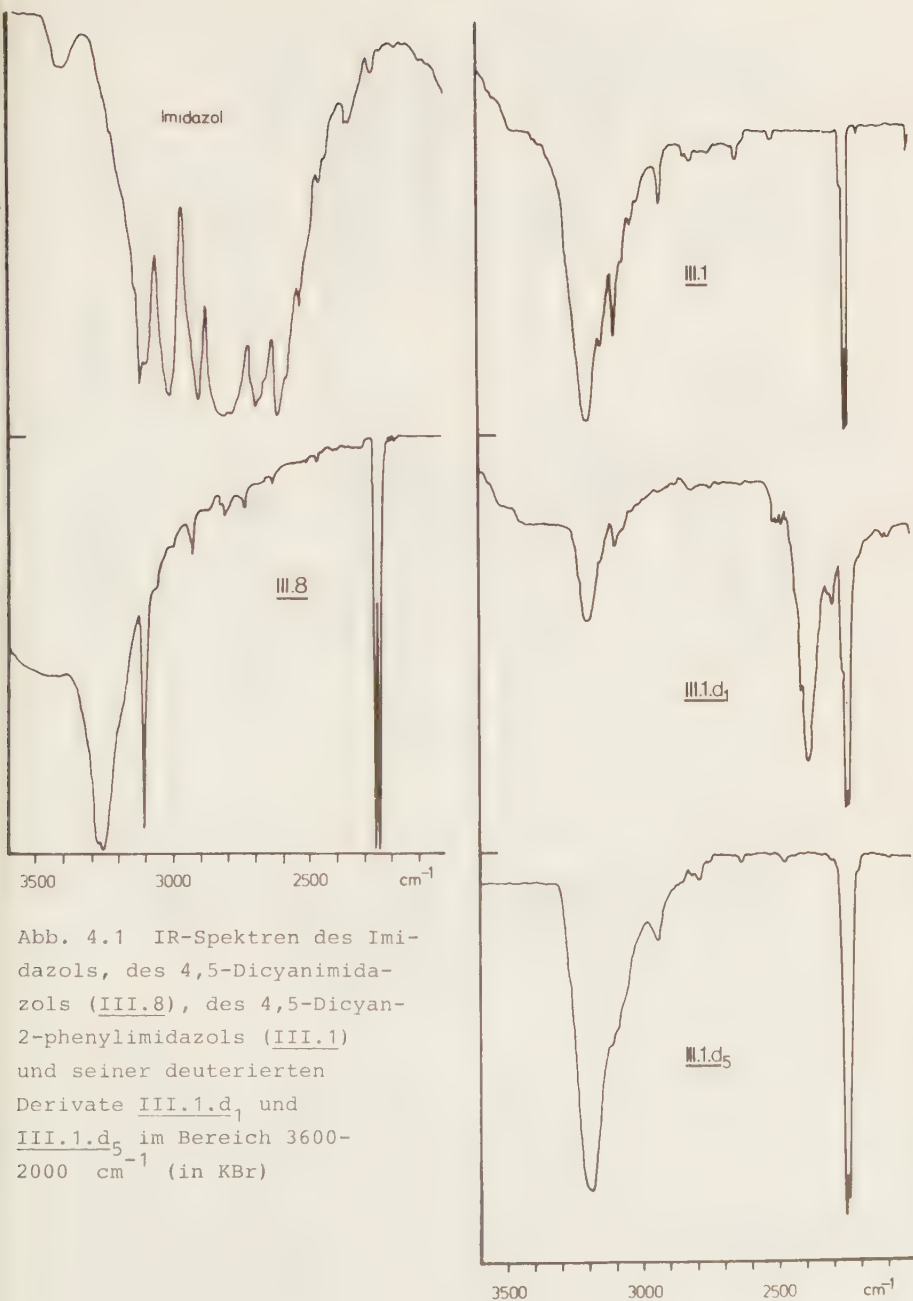
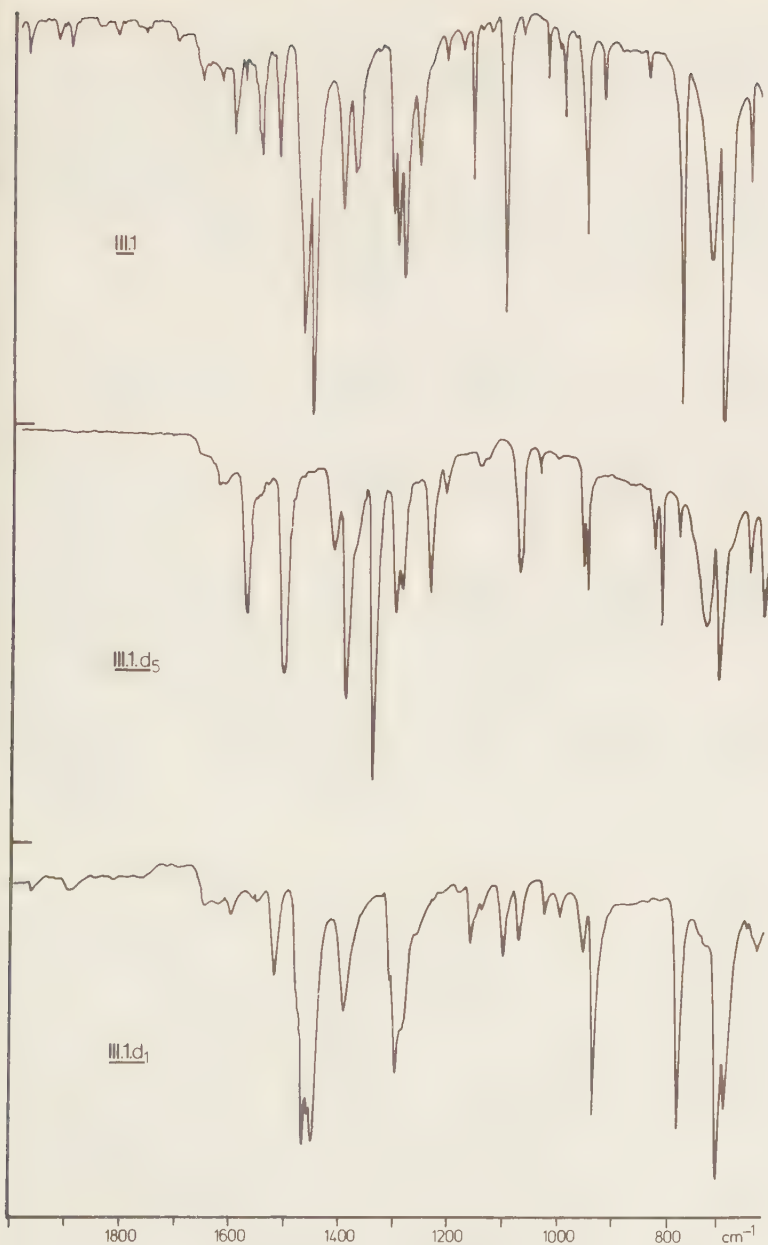


Abb. 4.1 IR-Spektren des Imidazols, des 4,5-Dicyanimidazols (III.8), des 4,5-Dicyan-2-phenylimidazols (III.1) und seiner deuterierten Derivate III.1.d₁ und III.1.d₅ im Bereich 3600-2000 cm^{-1} (in KBr)



Abb. 4.2 IR-Spektren des Imidazols, des 4,5-Dicyanimidazols (III.8), des 4,5-Dicyan-2-phenyl-imidazls (III.1) und seiner deuterierten Derivate III.1.d₁ und III.1.d₅ im Bereich 2000-650 cm^{-1} (in KBr)

1290 und 1270 cm^{-1} auf, die auch in III.1.d₅ und III.1.d₁ (mit Ausnahme der Absorption bei 1270 cm^{-1}) gefunden wird und auf Ring-schwingung des Heterocyclus bzw. der $\delta(\text{N-H})$ -Schwingung (für 1270 cm^{-1}) zurückzuführen ist. Die entsprechende $\delta(\text{N-D})$ -Absorption läßt sich für III.1.d₁ bei 940 cm^{-1} identifizieren ($\text{NH:ND}=1.35$). Weitere charakteristische Banden für den Heterocyclus sind für III.1 bei 960, 135 und 710 cm^{-1} zu finden. Im Spektrum III.1.d₅ sind diese Banden ebenfalls vorhanden, während im III.1.d₁ nur die Absorption bei



Tab. 4.2 Charakteristische IR-Absorptionen der Imidazole III im Bereich 4000-625 cm^{-1} (in KBr) und UV-Daten (in CH_3CN)

Nr.	N-H	Alkyl-H	$\text{C}\equiv\text{N}$	N-H C=N C=C	Aryl-H	Sonstige funktionelle Grupp
<u>III.1</u>	3200 s 3150 s 3100 s		2250 s 2240 s	1610 m 1590 m 1560 m 1530 m 1480 s	790 s 735 m	
<u>III.2</u>	3170 s 3150 s 3100 s		2260 s 2240 s 2240 s	1610 m 1560 m 1520 m 1480 m	870 s 855 s	1515 s, NO_2 1345 s
<u>III.3</u>	3190 s 3140 s 3110 s	2960 w 2940 w 2840 w	2270 s 2240 s	1615 s 1590 m 1540 w 1495 s	840 s	1460 m, C-H 1445 s 1270 s 1260 s C-O 1030 s
<u>III.4</u>	3180 s (breit)	2970 m 2940 m 2840 m	2250 m 2240 s	1595 m 1545 m 1520 m 1490 s	880 s 870 m 830 m 815 s	1470 m, C-H 1440 m 1230 s 1200 s C-O 1045 s
<u>III.5</u>	3220 s 3160 m 3110 m	2980 w 2960 w 2840 w	2240 s	1605 m 1590 s 1565 m 1555 m	870 m 850 s 830 m	1460 s, C-H 1430 m 1260 m 1240 s C-O 1120 s
<u>III.6</u>	3190 s 3150 s 3110 s		2260 s 2240 s	1590 s 1580 m 1540 m 1495 m 1490 s	855 m 840 m 720 m	
<u>III.7</u>	3180 s 3140 s 3090 s		2260 s 2240 s	1630 s 1615 m 1555 m 1520 s	775 s	

	<u>III.1</u>		<u>III.2</u>		<u>III.3</u>		<u>III.4</u>	
(nm)	273	267	305	279	273	328	278	268
lg c	4.34	4.36	4.28	4.26	4.26	3.92	4.16	4.29
	<u>III.5</u>		<u>III.6</u>		<u>III.7</u>			
(nm)	285	214	294	218	278	214		
lg c	4.27	4.36	4.33	3.99	4.38	3.88		

710 cm^{-1} lagekonstant ist. Demnach ist für 960 cm^{-1} die $\gamma(\text{N-H})$ -Schwingung anzunehmen; die entsprechende $\gamma(\text{N-D})$ -Schwingung tritt bei 695 cm^{-1} ($\text{NH:ND}=1.38$) auf.

Die für III.1 gefundenen charakteristischen Absorptionsbereiche bei $3200\text{--}3090\text{ cm}^{-1}$, 2250 cm^{-1} , $1600\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$, 1300 , 950 und $760\text{--}690\text{ cm}^{-1}$ lassen sich für alle dargestellten Imidazole III nachweisen. Zusätzlich werden die charakteristischen Banden der verschiedenen Substituenten gefunden, wie in Tab. 4.2 aufgeführt wird.

In den Elektronenspektren ist der Übergang von den Schiffischen Basen I zu den Imidazolen III mit einem beträchtlichen hypsochromen Effekt verbunden. So werden die längstwelligen Absorptionsbanden um 63 nm (bei III.4) bis zu 90 nm (bei III.7) hypsochrom verschoben. Dies zeigt eine ausgeprägte Einschränkung der Konjugation des Heterocyclus zur Phenylgruppe in III im Vergleich zu den entsprechenden Azomethinen I an. Den geringen Einfluß einer Phenylgruppe zeigt der Vergleich der UV-Spektren des 4,5-Dicyanimidazols (III.8) (245 nm (4.03), 193 nm (4.14) in CH_3CN) und des III.1. Dabei resultiert nur eine geringe bathochrome Verschiebung von 28 nm . Ebenso üben die Nitrilgruppen nur einen geringen Einfluß auf die Lage der längstwelligen Absorptionsmaxima aus, denn dieses ist für III.1 vergleichbar mit dem des 2-Phenylimidazols (271 nm (4.10), 200 nm (4.20))⁴⁷⁾. Die UV-Daten zu III sind in Tab. 4.2 enthalten.

4.2.2. ^1H -NMR-SPEKTREN

Die ^1H -NMR-Spektren der substituierten 4,5-Dicyanimidazole III zeigen nach Tab. 4.3 im Vergleich zu denen der entsprechenden Azomethine I im allgemeinen nur eine sehr geringe Beeinflussung der Protonenabsorptionen in 2- bzw. 6-Stellung des Aromaten durch den Imidazolkern (um ca. $0.05\text{--}0.1\text{ ppm}$ zu höherem Feld). Dessen Anisotropieeigenschaften sind demnach vergleichbar mit denen der Azomethingruppe. Beim 2,5-Dimethoxyderivat III.4 wird jedoch eine signifikante diamagnetische Verschiebung um 0.23 ppm gefunden. Durch den raumerfüllenden Orthosubstituenten erfolgt eine Verdrillung des aromatischen Ringes gegenüber der Ebene des Heterocyclus, so daß eine Hochfeldverschiebung durch den Ringstrom des Imidazols resultiert.

Wegen des schnellen Austausches des aciden (N-H)-Protons werden keine Resonanzsignale für diese Gruppierung gefunden. Daher werden

Tab. 4.3 ^1H -NMR-Spektren von III in DMSO-d_6

Nr.	Absorptionen von <u>III</u>		Absorptionen der o-Positionen von <u>I</u>
	δ (ppm)		δ (ppm)
<u>Imidazol</u>	7.71	(s, 1 H; H-2)	
	7.07	(s, 2 H; H-4, H-5)	
<u>III.8</u>	8.27	(s, 1 H; H-2)	
<u>III.1</u>	8.08-7.90	(m, 2 H; H-2, H-6)	<u>I.1</u>
	7.60-7.50	(m, 3 H; H-3, H-4, H-5)	8.10-8.00
<u>III.2</u>	8.46-8.32	(AA' aus AA'BB', 2 H; H-3, H-5)	<u>I.12</u>
	8.28-8.14	(BB', 2 H; H-2, H-6)	8.30-8.20
<u>III.3</u>	8.00-7.86	(AA' aus AA'XX', 2 H; H-2, H-6)	<u>I.21</u>
	7.17-7.03	(XX', 2 H; H-3, H-5)	8.04-7.96
	3.85	(s, 3 H; OCH_3)	
<u>III.4</u>	7.57	(d, 1 H; $J=3$ Hz; H-6)	<u>I.23</u>
	7.20-7.10	(m, 2 H; H-3, H-4)	7.82-7.77
	3.94	(s, 3 H; OCH_3)	
	3.79	(s, 3 H; OCH_3)	
<u>III.5</u>	7.28	(s, 2 H; H-2, H-6)	<u>I.25</u>
	3.86	(s, 6 H; OCH_3)	7.36
	3.74	(s, 3 H; OCH_3)	
<u>III.6</u>	7.80-7.66	(AB aus ABM, 2 H; H-3, H-5)	<u>I.7</u>
	7.52-7.12	(M, 1 H; H-4)	7.76

für III.1.d₅ keine Absorptionen gefunden, was wiederum auf eine quantitative Deuterierung schließen läßt.

Ein Hinweis auf den Einfluß der Nitrilgruppen liefert der Vergleich der chemischen Verschiebungen des aromatischen Protons in 2-Stellung des unsubstituierten Imidazols und des 4,5-Dicyanimidazols (III.8). Durch den (-M)-Effekt der Nitrilgruppen wird eine Entschirmung um 0.56 ppm beobachtet, was gleichzeitig auch auf eine Aziditätserhöhung der (N-H)-Gruppierung schließen läßt.

4.2.3 MASSENSPEKTREN DER 4.5-DICYANIMIDAZOLE

Die Massenspektren von III zeichnen sich durch einen intensiven M^+ - und (M-H)-Peak aus. Weiterhin sind die Imidazolderivate aufgrund der aromatischen Systeme stabil genug, um M^{2+} -Peaks zu zeigen.

Aus den Massen- und DADI-Spekten von III.1 in Abb. 4.3 wird ersichtlich, daß - ausgehend vom M^+ -Peak - durch sukzessiven Abbau von HCN und $(CN)_2$ primär der Imidazolring abgegriffen wird, was durch den Vergleich mit 4.5-Dicyanimidazol (III.8) in Abb. 4.3 gestützt wird. In Relation zu den Spektren der entsprechenden Verbindungen I wird ein Bindungsbruch unter Ausbildung von C_5HN_4 mit m/e 117 bzw. unter Abspaltung dieses Ions zu m/e 77 (für III.1) nur stark untergeordnet gefunden. Durch den Vergleich von III.1 mit III.1.d₅ kann nachgewiesen werden, daß alle Fragmentionen mit m/e >70 den Phenylkern beinhalten (s. Abb. 4.3). Weiterhin zeigt der Vergleich mit III.1.d₁, daß bis m/e 115 der entsprechende (F+1)-Peak höhere Intensität zeigt als für III.1. Demnach muß ein Scrambling-Effekt zwischen dem (N-H)- bzw. (N-D)-Proton und den aromatisch gebundenen Wasserstoffatomen bestehen bzw. die Möglichkeit einer Protonenwanderung vom Aromaten zum Heterocyclus gegeben sein. So lassen sich für das III.1.d₅ mehrere DCN-Abspaltungen nachweisen, so z.B. aus m/e 171, 147 und dem M^+ -Ion (s. DADI-Spektrum in Abb. 4.3), obwohl nach dem 1H -NMR-Spektrum kein Austausch in der vermessenen Substanz beobachtet werden kann. Dieser Austausch führt auch z.B. im III.1.d₅ sowohl zur Ausbildung von m/e 119 als auch von m/e 120. Unter diesem Aspekt sind auch die im DADI-Spektrum des III.1 auftretenden (M-2H)- und (F-2H)-Ionen zu interpretieren.

Aus dem Metastabilenspektrum, den Hochauflösungsergebnissen und den diskutierten Zusammenhängen kann für III.1 das in Abb. 4.4 angegebene Fragmentierungsschema abgeleitet werden.

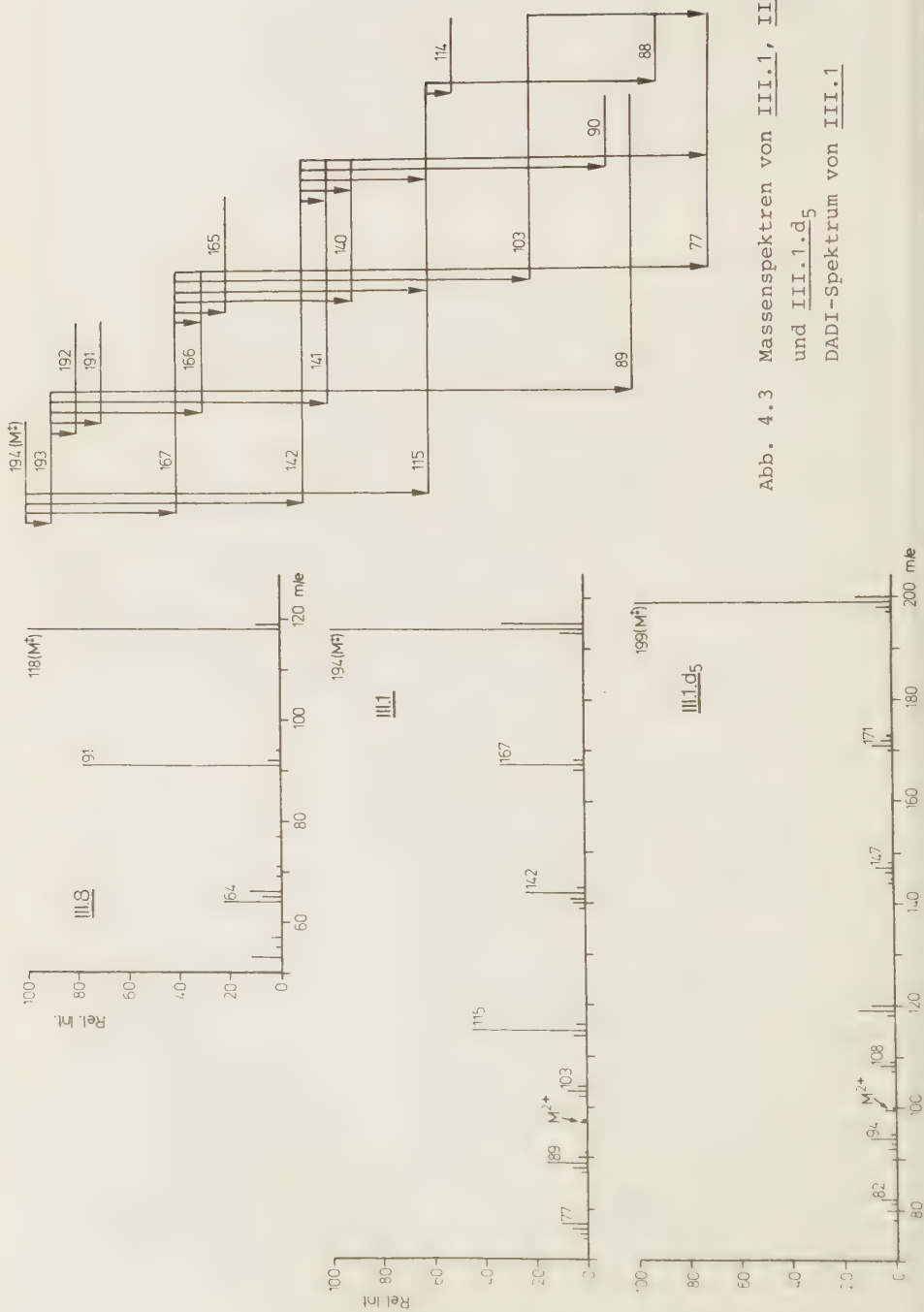


Abb. 4.3 Massenspektren von III.1, III.8
und III.1.d₅
DADI-Spektrum von III.1

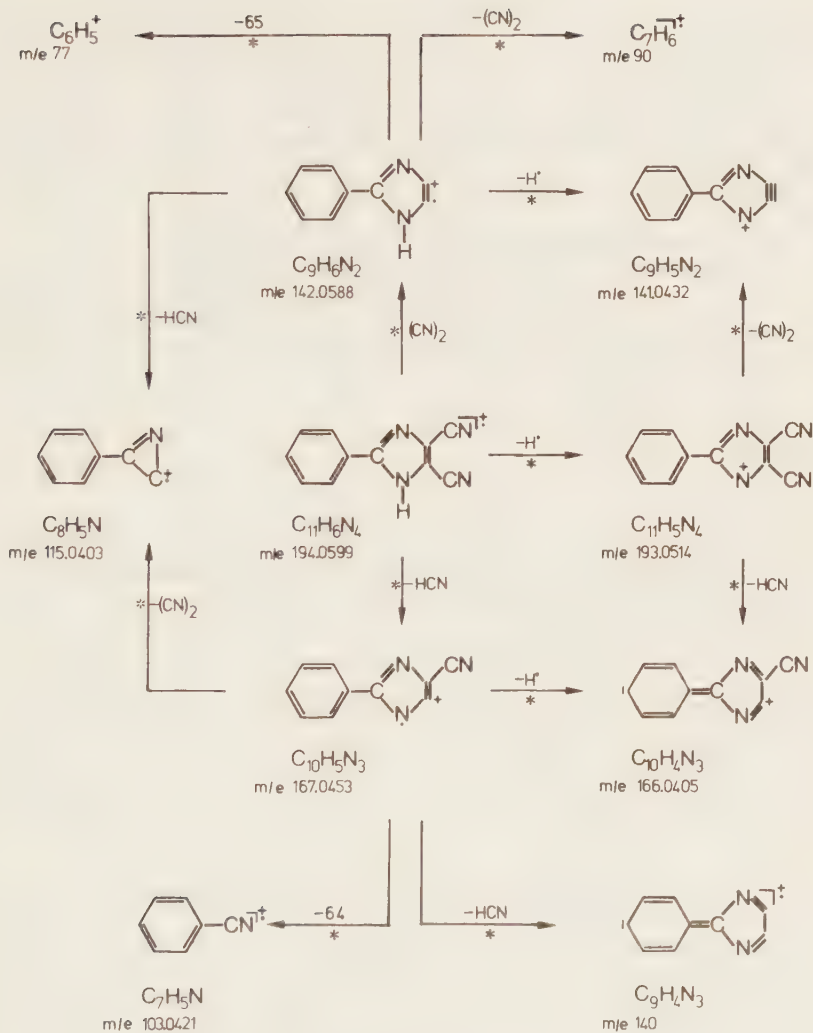


Abb. 4.4 Fragmentierungsschema des 4,5-Dicyan-2-phenylimidazols
(III.1)

Analog zu III.1 fragmentieren die durch Heteroaromaten substituierten Imidazolderivate III.6 und III.7 ebenfalls mit sukzessiver HCN- und $(\text{CN})_2$ -Abspaltung (s. Tab. 4.4). Zusätzlich werden die für diese Systeme typischen (M-CS)- bzw. (M-CO)-Fragmentierungen gefunden. Die CS-Abspaltung ist am fehlenden Isotopenpeak für m/e 158 leicht erkennbar.

Tab. 4.4 Massenspektren von III.1, III.6 und III.7

Nr.	M^+	M^+-H^+	M^+-HCN	$\text{M}^+- (\text{CN})_2$	M^+-2HCN	$\text{M}^+-\text{HCN}- (\text{CN})_2$
<u>III.1</u>	194	193	167	142	140	115
%B	100	9.0	33.1	22.5	4.5	44.9
<u>III.6</u>	200	199	173	148	146	121
%B	100	3.6	12.8	10.9	<1	15.6
<u>III.7</u>	184	183	157	132	130	105
%B	100	31.6	12.8	11.7	4.0	13.5

	M_n^{2+}	sonst
<u>III.1</u>	97	
%B	1.5	
<u>III.6</u>	100	156 (M-CS)
%B	8.0	6.0
<u>III.7</u>	92	156 (M-CO)
%B	14.5	14.5
	92.5	129 (M-CO-HCN)
%B	1.6	71.1

In III.2 und III.3 (p-Nitro- und p-Methoxyderivat) wird zunächst der Substituent nach den Folgen (M-NO) bzw. $(\text{M}-\text{NO}_2)$ und $(\text{M}-\text{CH}_3)$ bzw. $(\text{M}-\text{CH}_3-\text{CO})$ abgebaut (s. Tab. 4.5). Erst danach wird der Heterocyclus angegriffen, was für III.2 zu intensiven Fragmentationen führt, während für III.3 ein unspezifischer Abbau mit Fragmentionbildung geringer Intensität (<4%) beobachtet wird.

Auch beim Trimethoxyderivat III.5 werden signifikante Änderungen des massenspektroskopischen Abbauweges im Vergleich zu III.1 detektiert.

Tab. 4.5 Massenspektren von III.2 und III.3

<u>III.2</u>	239	238	209	193	181	166
%B	100	<1	33.0	29.4	35.6	28.2
Zuord- nung	M^+	M^+-H	M^+-NO	M^+-NO_2	209-HCN	193-HCN

<u>III.2</u>	139	114	102			
%B	18.7	13.9	23.0			
Zuord- nung	166-HCN	$166-(CN)_2$	C_6H_4CN			

<u>III.3</u>	224	223	209	181	102	
%B	100	2.4	18.9	30.1	15.2	
Zuord- nung	M^+	M^+-H	M^+-CH_3	209-CO	C_6H_4CN	

Für III.5 wird eine Fragmentierungsfolge unter Abspaltung sämtlicher Methoxygruppen und Angriff des aromatischen Systems gefunden, während die Fragmentierung der peripheren Nitrilgruppen völlig in den Hintergrund tritt (s. Abb. 4.5). Dazu wird die für benachbarte Methoxygruppen typische Fragmentierungsfolge $M-CH_3-CO$ befolgt. Nach den niedrig aufgelösten Spektren sind auch Folgen nach $M-2CH_3-CO$ und $M-3CH_3-CO$ an der Fragmentation beteiligt. Endpunkt dieser Fragmentierungsfolgen (summarisch $M-3CH_3CO$) ist m/e 155 ($C_8H_3N_4$), welches dann wie III.3 unspezifisch unter Ausbildung wenig intensiver Fragmente (<10%) zerfällt.

Auch für das Dimethoxyderivat III.4 wird ein ungewöhnlicher Abbauweg gefunden. Neben den für metaständige Methoxygruppen zu erwartenden ($M-CH_3O$, $-CH_2O$ und $-CHO$)-Abspaltungen werden wiederum intensive ($M-CH_3CO$)-Folgen zu m/e 168 befolgt. Überraschend ist das Auftreten eines intensiven ($M-18$)-Fragmentes mit m/e 236 (s. Abb. 4.5). Diese H_2O -Eliminierung kann nur aus einer umgelagerten Form des M^+ -Ions entstammen. Dazu ist wichtig, daß zu dieser Umlagerung eine orthoständige Methoxygruppe vorhanden sein muß, denn für III.5 wird eine analoge Fragmentierung nicht gefunden. Zusätzlich sei an die H/D-Umlagerung in III.1.d₅ erinnert, wonach eine leichte Übertragung vom Aromaten zum Heteroaromaten möglich ist. In [4.4] ist ein Umlagerungsmechanismus angegeben, der die beobachtete ($M-H_2O$)-Abspaltung erklärt.

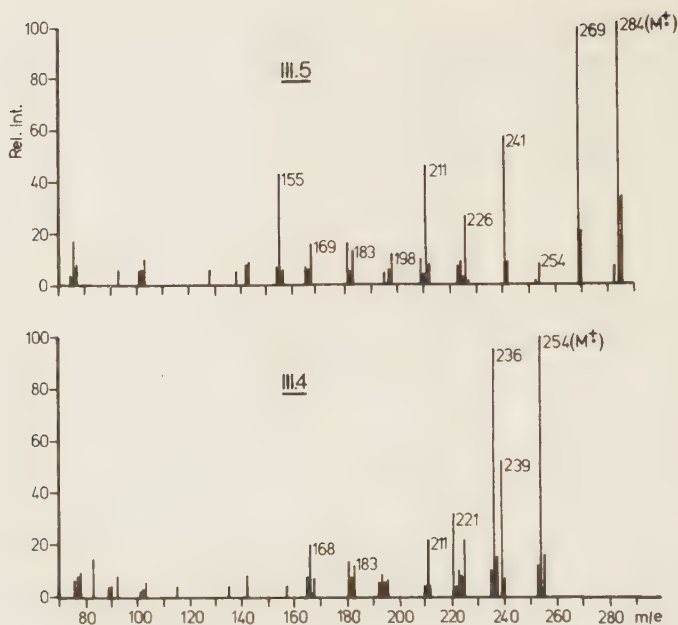
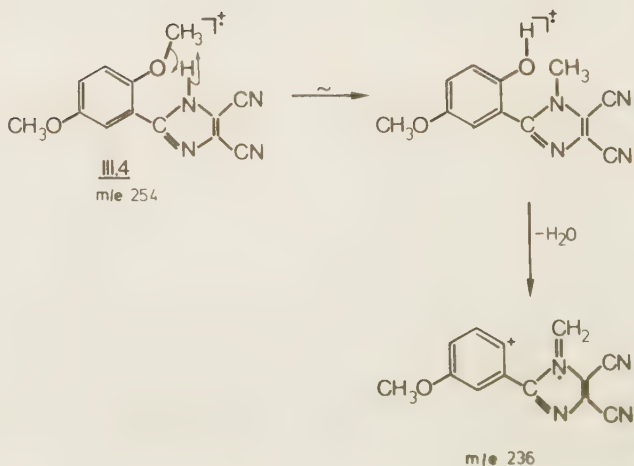


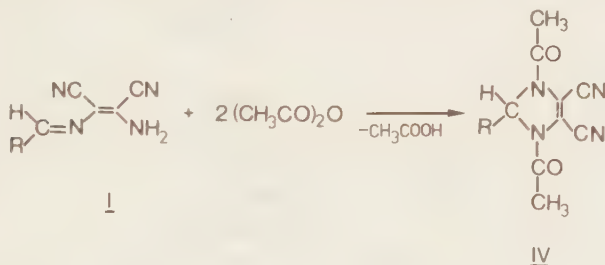
Abb. 4.5 Massenspektren von III.4 und III.5

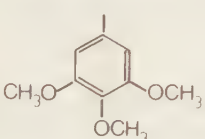
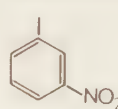


5. N,N'-DIACETYLIMIDAZOLINE UND DERIVATE DES N-ACETYLDIAMINO-MALEONITRILS

5.1. SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN

Neben der Cyclisierung zu Imidazolen III wurde die Reaktion der Azomethine I mit Acetanhydrid untersucht. Beim Erhitzen von I mit Acetanhydrid im Überschuß - wobei die eingesetzte Menge an Acetanhydrid durch die Löslichkeit des Imins I bestimmt wird - entstehen, in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer, zwei verschiedene N-Acetylprodukte. Nach zweistündiger Reaktionszeit wird ein Produkt erhalten, dem nach Auswertung der spektroskopischen Daten - vor allem der ^{13}C -NMR-Daten - eine 1,3-Diacetyl-4,5-dicyan-4-imidazolinstruktur IV zuzuschreiben ist nach [5.1].

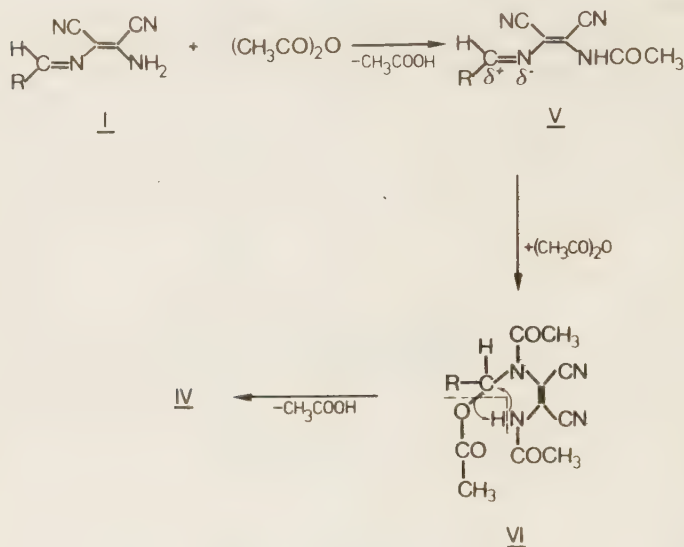


	<u>IV.1</u>	<u>IV.2</u>	<u>IV.3</u>	<u>IV.4</u>
R				

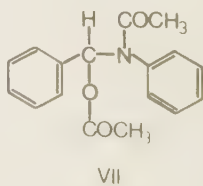
[5.1]

Zur Erklärung des Reaktionsmechanismus für diese - in der Chemie des DMD bisher nicht beobachtete - Reaktion ist wesentlich, daß die Reaktionszeit einen erheblichen Einfluß auf die Ausbeuten an IV ausübt. Bei Verringerung der Reaktionsdauer auf 0.5-1 h wird nicht mehr das Imidazolin IV, sondern ein N-Acetyldiaminomaleonitrilderivat V als Hauptprodukt isoliert. Daraus ergibt sich, daß die Reaktion der Aminogruppe von I als Nucleophil in einer Additions-Eliminierungsreaktion an die Carbonylgruppe des Anhydrids unter Ausbildung der offenkettigen Monoacetylverbindung V den ersten Reaktionsschritt darstellt (s. [5.2]). Diese stabilen Zwischenprodukte konnten für V dargestellt werden (s. Tab. 5.1).

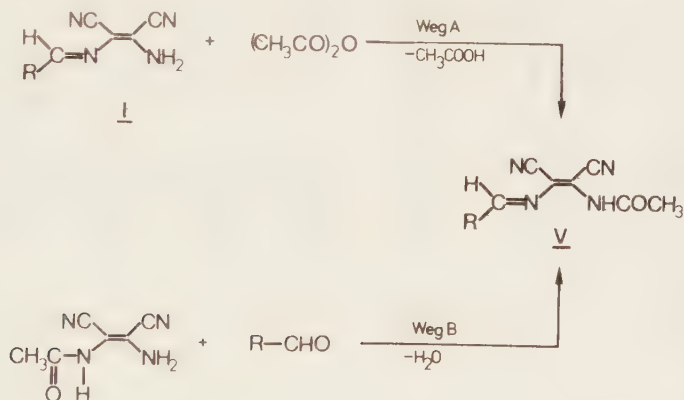
Als zweiter Reaktionsschritt kann die Addition von Acetanhydrid an die Schiffssche Basengruppierung - unter Ausbildung eines labilen Adduktes (VI) - angenommen werden, welches unter Abspaltung einer energiegunstigen Abgangsgruppe (Essigsäure) und anschließen- der Cyclisierung zum 4-Imidazolin IV abreagiert [5.2].



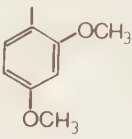
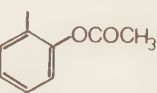
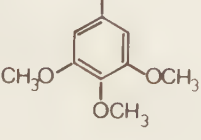
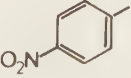
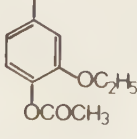
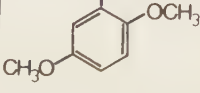
Dieser Reaktionsweg wird gestützt durch die Untersuchungen von Additionsprodukten, die bei der Reaktion des Benzylidenanilins mit Carbonsäurechloriden bzw. Anhydriden entstehen. Dabei läßt sich mit Acetanhydrid ein stabiles Addukt VII synthetisieren, dessen Struktur durch ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen gesichert wird⁴⁸⁾. Eine analoge Struktur VI für die hier dargestellten Acylierungs- produkte IV und V der Schiffsschen Basen kann anhand der analyti- schen und spektroskopischen Daten sicher ausgeschlossen werden.



Wie oben erwähnt, sind die N-Acetyl-N'-benzylidendiaminomaleonitril-
trilderivate V als Zwischenstufe bei der Synthese der substituier-
ten 4,5-Dicyan-4-imidazoline IV anzusehen. Daher schien eine ge-
zielte Synthese von V sinnvoll zu sein. Bisher wurde nur die Dar-
stellung des N-Acetyl-N'-benzylidendiaminomaleonitrils (V.1) be-
reits beschrieben (s. Kap. 2.1.2.). Die Synthese von V.1 ist durch
Umsetzung des N-Benzylidendiaminomaleonitrils I.1 mit Acetanhydrid
(Weg A in [5.3]) oder durch Reaktion des N-Acetyldiaminomaleonitrils
mit Benzaldehyd (Weg B in [5.3]) möglich.



[5.3]

	R		R		R
<u>V.1</u>		<u>V.5</u>		<u>V.8</u>	
<u>V.2</u>		<u>V.6</u>		<u>V.9</u>	
<u>V.3</u>		<u>V.7</u>		<u>V.10</u>	
<u>V.4</u>					

Tab. 5.1 Reaktionszeiten, Ausbeuten und analytische Daten zur Synthese der Verbindungen IV und V

Nr.	-diaminomaleonitril	Reaktionszeit (h)	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel	Mol.-Masse	Analyse		
							C	H	N
V.1	N-Acetyl-N'-benzyliden	2	76 ^{a)}	221 227 ⁷⁾	$C_{13}H_{10}N_4O$	Ber. 238.3 Gef. 238.0	65.54 65.38	4.23 4.37	23.52 23.47
V.2	N-Acetyl-N'-(2-chlorbenzyliden)	2	51 ^{a)}	224	$C_{13}H_9N_4ClO$	Ber. 272.7 Gef. 273.0	57.26 56.95	3.33 3.38	20.55 20.22
V.3	N-Acetyl-N'-(4-nitrobenzyliden)	2	15 ^{b)}	236	$C_{13}H_9N_5O_3$	Ber. 283.2 Gef. 283.0	55.13 54.81	3.20 3.22	24.73 24.60
V.4	N-Acetyl-N'-(2,5-dimethoxybenzyliden)	2	49 ^{b)}	263	$C_{15}H_{14}N_4O_3$	Ber. 298.3 Gef. 298.0	60.40 60.09	4.73 4.69	18.78 18.60
V.5	N-Acetyl-N'-(2,4-dimethoxybenzyliden)	1	44 ^{b)}	251	$C_{15}H_{14}N_4O_3$	Ber. 298.3 Gef. 298.0	60.40 60.20	4.73 4.87	18.78 18.88
V.6	N-Acetyl-N'-(3,4,5-trimethoxybenzyliden)	1	51 ^{b)}	236	$C_{16}H_{16}N_4O_4$	Ber. 328.3 Gef. 328.0	58.58 58.19	4.91 4.78	17.06 16.93
V.7	N-Acetyl-N'-(3-äthoxy-4-acetoxybenzyliden)	1	64 ^{b)}	189	$C_{17}H_{16}N_4O_4$	Ber. 340.3 Gef. 340.0	60.00 59.93	4.74 4.78	16.46 16.28

<u>V.8</u>	N-Acetyl-N'-(2-acet- oxybenzyliden)	2	42 ^{b)}	208	$C_{15}H_{12}N_4O_3$	Ber. 296.3 Gef. 296.0	60.81 60.54	4.08 4.12	18.91 18.89
<u>V.9</u>	N-Acetyl-N'-(2- thenyliden)	2.5	43 ^{b)}	225	$C_{11}H_8N_4OS$	Ber. 244.3 Gef. 244.0	54.09 54.19	3.30 3.17	22.94 22.60
<u>V.10</u>	N-Acetyl-N'-(2- furfuryliden)	2	35 ^{b)}	194	$C_{11}H_8N_4O_2$	Ber. 228.2 Gef. 228.0	57.89 57.48	3.53 3.60	24.55 24.45
<u>IV.1</u>	1,3-Diacetyl-4,5-dicyan- -2-(3,4,5-trinethoxy- phenyl)-4-imidazolin	2	55 ^{a)}	161	$C_{18}H_{18}N_4O_5$	Ber. 370.4 Gef. 370.0	58.37 58.09	4.90 4.84	15.13 15.01
<u>IV.2</u>	1,3-Diacetyl-4,5-dicyan- -2-(4-nitrophenyl)-4- imidazolin	4	41 ^{b)}	263	$C_{15}H_{11}N_5O_4$	Ber. 325.3 Gef. 325.0	55.39 55.01	3.41 3.46	21.53 21.53
<u>IV.3</u>	1,3-Diacetyl-4,5-dicyan- -2-(3-nitrophenyl)-4- imidazolin	3	46 ^{a)}	265	$C_{15}H_{11}N_5O_4$	Ber. 325.3 Gef. 325.0	55.39 55.01	3.41 3.42	21.53 21.14
<u>IV.4</u>	1,3-Diacetyl-4,5-dicyan- -2-(2-furyl)-4-imidazolin	3	34 ^{b)}	133	$C_{13}H_{10}N_4O_3$	Ber. 270.2 Gef. 270.0	57.78 57.42	3.73 3.88	20.73 21.02

a) Farblose Nadeln aus Äthanol. - b) Gelbe Nadeln aus Äthanol. - c) Mol.-Massen wurden massenspektroskopisch bestimmt

Die Synthese von V nach Weg B ist mit (-M)-substituierten Benzaldehyden nicht möglich (s. Kap. 2.1.2.). Bei der Reaktion von N-Acetyldiaminomaleonitril z.B. mit 4-Nitrobenzaldehyd wird die Acetylgruppe ausgetauscht und das N-(4-Nitrobenzyliden)-diaminomaleonitril gebildet. Eine nachträgliche Acetylierung nach Weg A zur Synthese des 4-Nitroderivates von V wurde bisher nicht beschrieben. Daher wurde für ausgewählte Schiffsche Basen I untersucht, inwieweit die Acetylierung nach Weg A in Abhängigkeit vom Substituenten R möglich ist. Nach den Versuchsergebnissen läßt sich eine Acetylierung unabhängig von Art und Stellung der Substituenten im Rest R durchführen. Weiterhin ergibt sich, daß der Rest auch ein Heteroaromat sein kann (s. [5.3]).

Wie schon diskutiert, ist die Reaktion zu V als Additions-Eliminierungsreaktion der nucleophilen Aminogruppe von I mit der Carbonylgruppe des Anhydrids zu formulieren. Demnach sollte bei (-M)-substituierten Benzylidenderivaten eine Verminderung der Nucleophilie der Aminogruppe und damit eine Herabsetzung der Reaktivität bei der Acetylierung erfolgen. Dies wird auch experimentell bestätigt, denn das N-Acetyl-N'-(4-nitrobenzyliden)-diaminomaleonitril (V.3) läßt sich nur mit relativ geringer Ausbeute darstellen (s. Tab. 5.1).

Enthalten die eingesetzten Schiffschen Basen neben der Aminogruppe noch andere, zur Reaktion mit Acetanhydrid befähigte Substituenten (z.B. Hydroxygruppen), so wird eine zweifache Acetylierung beobachtet. So entstehen bei der Umsetzung von I.29 und I.36 durch Acetylierung sowohl der Aminogruppe als auch der Hydroxygruppe die entsprechenden Acetoxyderivate V.7 und V.8, deren Struktur durch analytische und spektroskopische Daten gesichert wurde.

5.2. CHARAKTERISIERUNG

5.2.1. INFRAROT- UND ELEKTRONENSPEKTREN

Für die N-Acetylverbindungen V sichern die mittelstarke Bande der (N-H)-Valenzschwingung bei $3380-3240\text{ cm}^{-1}$ und die (C=O)-Valenzschwingung (Amid-I-Bande) bei 1700 cm^{-1} die Struktur eines sekundären Säureamids. Es fehlen die typischen Absorptionen der NH_2 -Valenz- und Deformationsschwingungen der Ausgangsverbindungen I. Charakteristisch sind weiterhin mehrere intensive Banden zwischen $1620-1480\text{ cm}^{-1}$, die den Absorptionen der (C=C)- und (C=N)-Valenzschwingung und der (N-H)-Deformationsschwingung unter Beteiligung

der (C-N)-Valenzschwingung (Amid II) zuzuordnen sind. Zusätzlich werden meistens noch zwei weitere Absorptionsbanden bei 1260 cm^{-1} (Amid-III-Bande) und 1190 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_3)$ -Schwingung) gefunden, die bei V.4, V.5 und V.6 von deren (C-O)-Valenzschwingungen überlagert sind. Für die Verbindungen V.7 und V.8 wird bei 1760 cm^{-1} neben der Amid-I-Bande noch eine hochfrequente (C=O)-Valenzschwingung gefunden. Zusammen mit dem Auftreten der (C-O-C)-Streckschwingung bei 1200 cm^{-1} wird dadurch das Vorhandensein einer Estergruppe gesichert.

Die Nitrilfunktion zeigt - mit Ausnahme von V.2 - nur eine Absorptionsbande bei 2220 cm^{-1} . Die (CH_3) -Valenzschwingungen zwischen $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ sind oft zu wenig intensiv, um exakt ausgewertet werden zu können.

Die IR-Spektren der Imidazoline IV unterscheiden sich von denen von V im wesentlichen dadurch, daß die Absorptionen der (N-H)-Valenzschwingung, der Amid-II- und Amid-III-Banden fehlen. Die für IV auftretenden beiden starken Banden bei 1605 und 1500 cm^{-1} sind somit ausschließlich der (C=C)- und (C=N)-Valenzschwingung zuzuordnen. Eine neu auftretende, intensive Absorption bei 1380 cm^{-1} wird durch die (C-N)-Valenzschwingung verursacht.

Für die Monoacetylderivate V sind im Vergleich zu den Elektronenspektren von I die gleichen Bandenmuster zu erwarten, wobei die längstwellige Absorptionsbande eine geringe hypsochrome Verschiebung erfahren sollte, da die Acetylgruppe wegen ihres (-M)-Effektes den bathochromen Einfluß der Aminogruppe einschränkt. Dies ist für V.1, V.2 und V.9 erfüllt und steht im Einklang mit Untersuchungen am N-Acetyl-diaminomaleonitril⁸⁾. Für das 4-Nitroderivat V.3 ist die Blauverschiebung stärker ausgeprägt, da Acetyl- und Nitrogruppe elektronisch nicht komplementär sind. Bei Substitution durch den komplementären Methoxyrest V.4, V.5 und V.6 wird dagegen eine Rotverschiebung gefunden. Entsprechend sollte auch eine bathochrome Verschiebung für die Acetylierungsprodukte von I.29 und I.36 gemessen werden. Die aus den Elektronenspektren ermittelte Blauverschiebung zeigt jedoch an, daß ein zweiter, nicht komplementärer Rest eingeführt worden ist. Somit wird die neu gebildete Estergruppe auch durch die Elektronenspektren bestätigt.

Bei den Derivaten des 4,5-Dicyanimidazolins IV ist eine Konjugation zwischen Aromat und Heterocyclus sehr stark eingeschränkt, da der

Tab. 5.2 Charakteristische IR-Absorptionen im Bereich zwischen 4000-625 cm⁻¹ (in KBr) und UV-Daten der Verbindungen V und IV

Nr.	N-H	Aryl-H	C≡N	C=O (Amid-I)	C=N C=C Amid-II	Aryl-H	Amid-III Sonstige	λ (lg e) (nm)
<u>V.1</u>	3310 m	3050 w	2220 m	1690 s	1610 s 1585 m 1570 m 1500 m 1480 s	760 m	1250 s 1190 s	353 (4.50) 344 (4.50) 260 (4.19)
<u>V.2</u>	3295 s	3080 w	2230 m 2220 m	1690 s	1605 s 1590 m 1575 m 1555 m 1480 s	775 s 765 s	1250 s 1190 s 1075 m	357 (4.46) 347 (4.46) 262 (4.12) Aryl-Cl
<u>V.3</u>	3340 m	3110 w	2230 m	1720 s 1695 m	1615 s 1595 s 1565 m 1520 m 1490 w	860 m 845 s 825 m	1250 m 1190 m 1510 s 1345 s	358 (4.32) 267 (4.15) NO ₂
<u>V.4</u>	3270 m	3010 w	2220 m	1680 s	1600 s 1580 m 1565 m 1500 s	870 m 840 m	1260 s 1225 s 1210 m 1180 s 1040 s	408 (4.21) Amid-III 337 (4.25) + 264 (4.04) (C-O) 213 (4.18)
<u>V.5</u>	3320 m	3020 w	2220 m	1685 s	1610 s 1590 s 1570 s 1555 s 1510 m	855 m 810 m	1250 m 1220 s 1190 s 1170 s 1125 s 1050 m 1040 m	395 (4.59) 319 (3.77 sh) 273 (4.14) Amid-III 225 (3.94 sh) + (C-O)

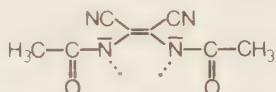
Fortsetzung Tab. 5.2

<u>V.6</u>	3240 w	3010 w	2220 m	1695 s	1605 m 1585 s 1560 s 1505 s 1480 m	860 m 840 m	1240 s 1205 w 1190 m 1160 m 1125 m 1060 w	Amid-III + (C-O)	374 (4.57) 277 (4.09) 223 (4.32)
<u>V.7</u>	3320 m	3070 w	2220 m	1765 s 1745 s 1720 s	1610 s 1600 s 1585 s 1570 m 1510 m 1490 w	880 m 850 m 790 m	1240 s 1225 s 1210 s 1170 s 1140 s 1050 m	Amid-III + (C-O)	363 (4.51) 264 (4.13)
<u>V.8</u>	3300 m	3060 w	2230 m	1770 s 1715 s	1610 s 1580 s 1570 m 1495 m	770 m 750 m	1245 s 1225 s 1215 s 1190 s 1160 s	Amid-III + (C-O)	355 (4.48) 261 (4.14) 223 (4.02)
<u>V.9</u>	3300 m	3095 m 3080 w 3070 w	2220 s	1685 s	1610 s 1595 s 1570 s 1515 s 1480 s	790 m 740 s	1260 s 1190 s		370 (4.38) 296 (3.84) 270 (4.01)
<u>V.10</u>	3380- 2700 v	über- deckt	2220 m	1680 s	1620 s 1610 s 1580 s 1545 m 1500 m	775 m	1260 s 1190 s		370 (4.56) 269 (4.11)

Fortsetzung Tab. 5.2

	Aryl-H	Alkyl-H	C≡N	C=O	C=N C=C	Aryl-H	Sonstige funktionelle Gruppen	λ (lg e) (nm)
<u>IV.1</u>	3010 w	2970 w 2950 w 2930 w 2850 w 2830 w	2230 m	1700 s	1595 s 1510 m	840 m	1380 s 1240 s 1165 m 1130 s 1040 m 1030 w	348 (4.15) 242 (3.84)
<u>IV.2</u>	3110 w 3080 w	2970 w 2940 w 2840 w	2230 m	1695 s	1600 s 1510 m	875 m 860 m 825 m	1520 s 1340 s 1380 s	346 (4.09) 261 (4.07)
<u>IV.3</u>	3080 w 3070 w	2980 w 2940 w 2860 w	2230 m	1700 s	1605 s 1590 s	820 s 800 m 750 m 720 m	1535 s 1350 s 1380 s	344 (4.14) 258 (3.97)
<u>IV.4</u>	3100 w	2980 w 2940 w 2830 w	2230 m	1695 s	1605 s 1500 s	775 s 750 s	1380 s	343 (4.18)

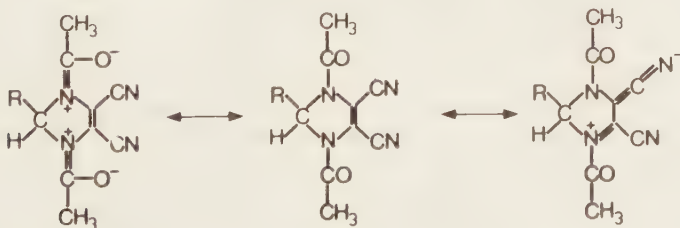
Einfluß der Azmethinbrücke aufgehoben ist. Dies bedingt eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsmaxima im Vergleich zu den entsprechenden Azomethinen I bzw. N-Acetylderivaten V. Weiterhin sind daher auch Absorptionen für zwei getrennte Chromophore zu erwarten, wobei das Maximum für das Strukturelement IV.A lagekonstant sein sollte. Demnach sind die Absorptionsmaxima bei 343-349 nm ($\lg \epsilon=4.11-4.19$) diesen Chromophoren, die Banden bei 270 nm einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Aromaten zuzuordnen.



IV.A

5.2.2. ^1H - UND ^{13}C -NMR-SPEKTREN

Die ^1H -NMR-Spektren von IV zeigen im Vergleich zu denen der Azomethine I eine deutliche diamagnetische Verschiebung der Orthowasserstoffatome des Aromaten, da der Einfluß der $(\text{CH}=\text{N})$ -Gruppe aufgehoben ist. Dies führt weiterhin zu einer signifikanten Hochfeldverschiebung um ca. 1 ppm der Resonanzfrequenz des Protons am Brückenkohlenstoffatom. Da die chemische Verschiebung jedoch auch weiterhin im Bereich derer von Doppelbindungen liegt, kann eine Entscheidung über den Hybridisierungsgrad nur aus ^{13}C -NMR-Daten gewonnen werden, die das Vorhandensein eines sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms anzeigen. Die für ein aliphatisches Proton sehr hohe chemische Verschiebung ist auf die Wirkung der elektronenziehenden Acetyl- und Nitrilgruppen zurückzuführen, die eine Beteiligung der folgenden Grenzstrukturen bedingen.



Eine ähnlich deutliche Verschiebung der Absorptionen des Protons der $(\text{CH}=\text{N})$ -Gruppe wird beim Übergang von substituierten Benzylidenanilinen zu den entsprechenden Addukten der Struktur VII referiert⁴⁸⁾, wobei auch hier der elektronische Effekt der Acetyl- bzw. Acetoxygruppe für den hohen δ -Wert einer sp^3 -hybridisierten CH-Grup-

pe verantwortlich ist. Daß jedoch bei der Acetylierung der in dieser Arbeit eingesetzten Schiffischen Basen I keine derartigen Ad-
dukte gebildet werden, läßt sich eindeutig durch das Auftreten ei-
nes einzigen Singulettts bei $\delta=2.17$ ppm nachweisen, welches der
 NCOCH_3 -Gruppe zuzuordnen ist.

Im Gegensatz zu den Protonenresonanzspektren von IV wird für die
Monoamide V im Vergleich zu den Azomethinen I eine Entschirmung
der Orthoprotonen der Aromaten um 0.1-0.4 ppm gefunden. Dies wird
auch hier auf den (-M)-Effekt der Acetylgruppe zurückzuführen
sein. Auch die Resonanzfrequenzen des Methinprotons der Schiff-
schen Basengruppierung erfährt im allgemeinen eine paramagnetische
Verschiebung um 0.3-0.43 ppm. Beide positiven Verschiebungen zeigen,
daß die $(\text{CH}=\text{N})$ -Brücke in V noch vorhanden ist.

Die Analyse der Spektren von V.7 und V.8 zeigt, daß eine Acetylie-
rung sowohl der Amino- als auch der Hydroxygruppe eingetreten ist.
So zeigen die Spektren ein Singulett der (N-H)-Gruppe bei 10.74 ppm
(V.8) bzw. 10.72 ppm (V.7) und jeweils zwei Singulettts bei $\delta=2.25$
und 2.18 ppm (V.7) bzw. $\delta=2.33$ und 2.20 ppm (V.8), die den Resonan-
zen der $\text{CH}_3\text{COO-}$ bzw. $\text{CH}_3\text{CON-}$ Gruppen zuzuordnen sind, während die
Absorptionen der Hydroxylgruppen fehlen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind in Tab. 5.3 enthalten.

Tab. 5.3 $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen IV und V in $\delta(\text{ppm})$ gemes-
sen in DMSO-d_6

Nr.	=CH (s, 1H)	N-H (s, 1H) ¹⁾	Aromaten Sonstige Absorptionen
<u>V.1</u>	8.62	10.71	8.20 (dd, 2 H; $J_1=7$ Hz, $J_2=2$ Hz; H-2, H-6) 7.70 - 7.50 (m, 3 H; H-3, H-4, H-5) 2.24 (s, 3 H; COCH_3)
<u>V.2</u>	8.90	10.86	8.56 (dd, 1 H; $J_1=8$ Hz, $J_2=3$ Hz; H-6) 7.68 - 7.44 (m, 3 H; H-3, H-4, H-5) 2.24 (s, 3 H; COCH_3)
<u>V.4</u>	8.90	10.82	7.94 (d, 1 H; $J=3$ Hz; H-6) 7.30 - 7.18 (m, 2 H; H-3, H-4) 3.93 (s, 3 H; OCH_3) 3.85 (s, 3 H; OCH_3) 2.26 (s, 3 H; COCH_3)

Fortsetzung Tab. 5.3

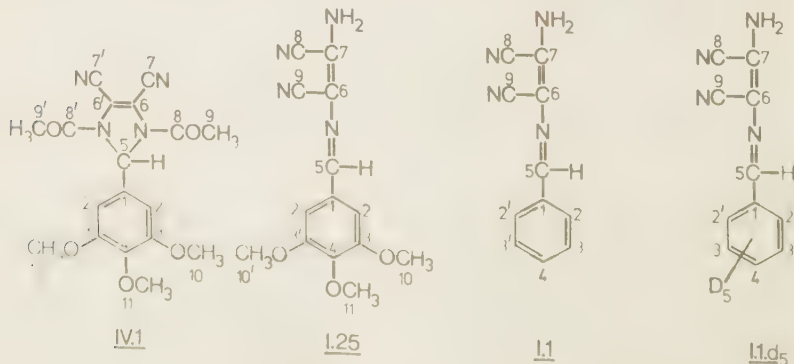
<u>V.5</u>	8.79	10.55	8.33	(d, 1 H; $J=9$ Hz; H-6)
			6.75 - 6.60	(m, 2 H; H-5, H-3)
			3.96	(s, 3 H; OCH_3)
			3.91	(s, 3 H; OCH_3)
			2.21	(s, 3 H; COCH_3)
<u>V.6</u>	8.57	10.75	7.58	(s, 2 H; H-2, H-6)
			3.89	(s, 6 H; OCH_3)
			3.80	(s, 3 H; OCH_3)
			2.22	(s, 3 H; COCH_3)
<u>V.7</u>	8.57	10.72	7.90	(d, 1 H; $J=2$ Hz; H-2)
			7.79	(dd, 1 H; $J_1=8$ Hz, $J_2=2$ Hz; H-6)
			7.24	(d, 1 H; $J=8$ Hz; H-5)
			4.13	(q, 2 H; $J=7$ Hz; $\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$)
			2.25	(s, 3 H; CH_3COO)
			2.18	(s, 3 H; COCH_3)
			1.30	(t, 3 H; $J=7$ Hz; $\underline{\text{CH}_3}-\text{CH}_2-\text{O}$)
<u>V.8</u>	8.58	10.74	8.45	(dd, 1 H; $J_1=8$ Hz, $J_2=2$ Hz; H-6)
			7.77 - 7.26	(m, 3 H; H-3, H-4, H-5)
			2.33	(s, 3 H; CH_3COO)
			2.20	(s, 3 H; COCH_3)
<u>V.9</u>	8.78	10.60	8.15 - 7.98	(m, 2 H; H-3, H-5)
			7.35 - 7.20	(m, 1 H; H-4)
			2.20	(s, 3 H; COCH_3)
<u>V.10</u>	8.40	10.68	8.15	(d, 1 H; $J=1$ Hz; H-5)
			7.58	(d, 1 H; $J=4$ Hz; H-3)
			6.83	(dd, 1 H; $J_1=4$ Hz, $J_2=1$ Hz; H-4)
			2.19	(s, 3 H; COCH_3)

Fortsetzung Tab. 5.3

Nr.		COCH_3 (s (breit), 6 H)	Aromat Sonstige Absorptionen
<u>IV.1</u>	7.18	2.13	6.96 (s, 2 H; H-6, H-2) 3.85 (s, 6 H; OCH_3) 3.72 (s, 3 H; OCH_3)
<u>IV.2</u>	7.40	2.15	8.36 - 8.22 (AA' aus AA'XX', 2 H; H-3, H-5) 8.06 - 7.92 (XX', 2 H; H-2, H-6)
<u>IV.3</u>	7.44	2.17	8.56 (d, 1 H; J=2 Hz, H-2) 8.40 - 8.15 (m, 2 H; H-4, H-6) 7.85 - 7.69 (m, 1 H; H-5)
<u>IV.4</u>	7.47	2.18	7.80 (d, 1 H; J=1 Hz, H-5) 7.00 - 6.90 (m, 1 H; H-3) 6.60 - 6.52 (m, 1 H; H-4)

1) Tauscht bei D_2O -Zugabe aus.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden in DMSO-d_6 gemessen an Substanzen mit natürlichem ^{13}C -Gehalt (1.1%). Neben entkoppelten Spektren wurden "off-resonance"- ^1H -Entkopplungsexperimente durchgeführt, die zu einer Entscheidung, ob primäre, sekundäre, tertiäre bzw. quartäre C-Atome vorhanden sind, führen. Die Absorptionen der vermessenen Substanzen I.1, I.1.d₅, I.25 und IV.1 (s. unten) sind in Tab. 5.3.1. zusammen mit den "off-resonance"-Messungen aufgenommen. Eine Korre-



lation zwischen den Daten der Verbindungen ist in [5.4] durchgeführt.

In Abb. 5.1 ist das entkoppelte und das "off-resonance" Spektrum von IV.1 aufgezeichnet. Danach kann zwischen den Resonanzen der quartären C-Atome einerseits und der tertiären C-Atome andererseits durch ^1H -Entkopplung differenziert werden. Erst mit Hilfe dieser Ergebnisse kann die Struktur von IV.1 zweifelsfrei festgelegt werden. Während für I.25, I.1 und I.1.d₅ bei ca. 155 ppm das tertiäre C-Atom der (CH=N)-Gruppierung (C-5) gefunden wird, ist eine entsprechende Absorption für IV.1 nicht vorhanden.

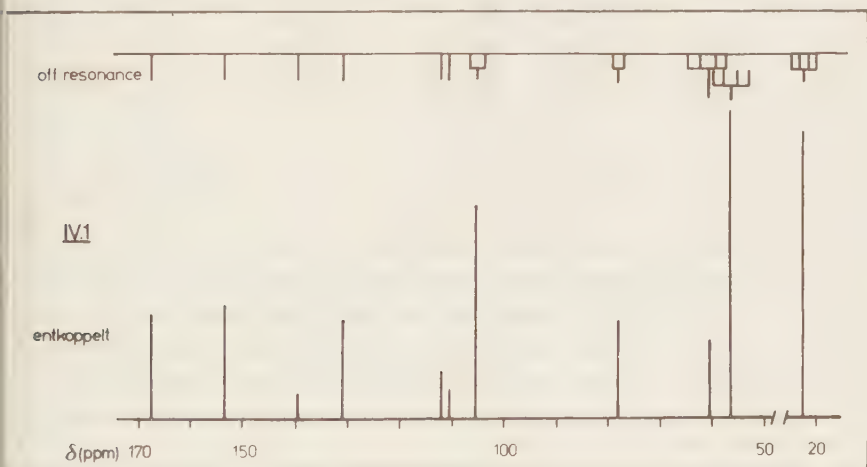


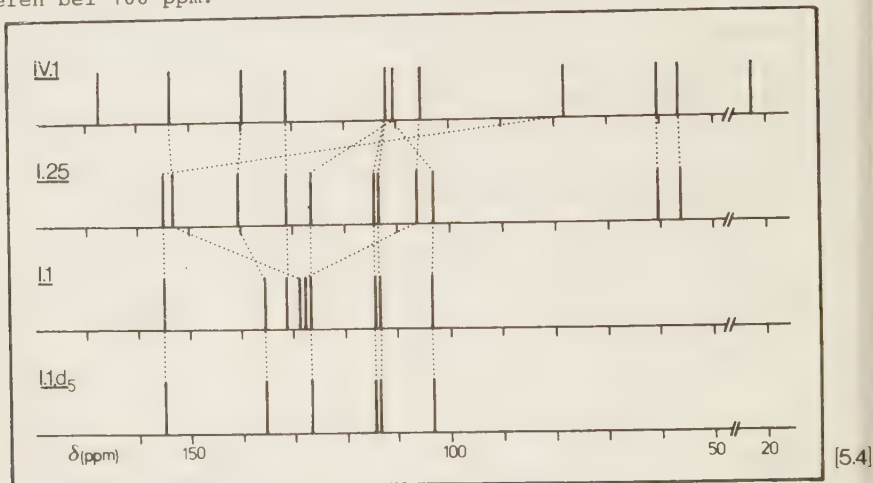
Abb. 5.1 ^{13}C -NMR-Spektrum des Imidazolins IV.1 in DMSO-d_6 (bezogen auf TMS); unten mit Protonenentkopplung, oben "off-resonance"- ^1H -Entkopplung

Dagegen wird ein Signal für ein tertiäres C-Atom im Diacetylderivat bei 78 ppm gemessen, was nunmehr - im Gegensatz zum Protonenspektrum (s. S. 121) - eindeutig einem sp^3 -hybridisierten C-Atom zuzuschreiben ist. Demnach ist in IV.1 keine Azomethingruppierung vorhanden.

Das zweite tertiäre C-Atom bei 105 ppm ist den äquivalenten Positionen C-2, C-2' zuzuordnen, was durch eine entsprechende Resonanz (Doublett) für I.25 bei 106 ppm gestützt wird.

Weiterhin sichert der Vergleich von I.25 mit IV.1 die Absorptionen der OCH_3 - und CH_3CO -Gruppen, die im "off-resonance"-Spektrum als Quartetts erscheinen und damit als primäre C-Atome erkannt werden.

C-10, C-10' wird bei 56 ppm und C-11 bei 60 ppm gefunden, während C-9, C-9' die geringste chemische Verschiebung aufweist ($\delta=22.5$ ppm). Die quartären C-Atome der Carbonylgruppe (C-8, C-8') absorbieren bei 166 ppm.



Für IV.1 werden insgesamt sechs quartäre C-Atome nachgewiesen, so daß für die - durch analytische und massenspektroskopische Daten - nachgewiesene Elementarzusammensetzung $C_{18}H_{18}N_4O_5$ nur die cyclische Imidazolinstruktur folgen und eine Struktur analog VI oder VII (s. S. 112) oder ein N,N-Diacetyldiaminomaleonitrilderivat sicher ausgeschlossen werden kann.

Der Vergleich in [5.4] von I.25 mit IV.1 zeigt weiterhin die restlichen quartären, aromatischen C-Atome der Positionen C-3, C-3', C-4 und C-1 bei $\delta=153$, 140 und 131 ppm.

Die beiden Singuletts bei 113-115 ppm in den Spektren von I.25, I.1 und I.1.d₅ zeigen die quartären C-Atome (C-8, C-9) der Nitrilgruppen. Diese sind somit nicht äquivalent, was auch durch die beiden IR-Absorptionen (s. Kap. 3.2.1.) bestätigt wird.

Die ebenfalls nicht äquivalenten, quartären C-Atome des Olefinstrukturelementes (C-6, C-7) absorbieren bei 128-126 ppm bzw. 103 ppm. Wegen der Äquivalenz der Positionen C-6, C-6' und C-7, C-7' in IV.1 werden dort nur zwei Signale für zwei quartäre C-Atome bei 112 und 110 ppm gefunden.

Die getroffenen Zuordnungen werden gestützt durch entsprechende gekoppelte Spektren und durch die ^{13}C -Daten für I.1.d₅.

Tab.5.3.1. ^{13}C -NMR-Resonanzfrequenzen (δ (ppm) bezogen auf TMS als Standard) in DMSO-d_6 mit Zuordnung der quartären (q), ter-
tiären (t) und primären (p) C-Atome ("off-resonance"-Ent-
kopplung

<u>I.1</u>	<u>I.1.d₅</u>	<u>I.25</u>	<u>IV.1</u>
155.23 (t)	155.21 (t)	155.19 (t)	166.63 (q)
135.56 (q)	135.44 (q)	153.30 (q)	153.44 (q)
131.51 (q)	127.09 (q)	140.61 (q)	139.28 (q)
129.07 (t)	114.49 (q)	131.02 (q)	131.62 (q)
128.73 (t)	113.81 (q)	126.51 (q)	112.18 (q)
127.07 (q)	103.01 (q)	114.60 (q)	110.38 (q)
114.47 (q)		113.87 (q)	105.30 (t)
113.75 (q)		106.12 (t)	77.94 (t)
103.09 (q)		103.12 (q)	60.14 (p)
		60.28 (p)	56.42 (p)
		56.30 (p)	22.49 (p)

5.2.3. MASSENSPEKTREN

Wie aus Abb. 5.2 für den Vergleich von V.1 mit I.1 hervorgeht, wird aus dem Molekülion für V.1 die Acetylgruppe nach [5.5] unter Protonenwanderung und Bildung des - der N-Acetylverbindung zugrundeliegenden - Azomethins I.1 abgespalten. Das Fragmentation ($M-CH_2CO$) zerfällt nach den (Kap. 3.2.3.) diskutierten Mechanismen. Da dieser Abbauweg allgemein für die Amide V.1-6, V.9 und V.10 Gültigkeit besitzt, sind in Tab. 5.4 nur Lage und Intensität der Molekülionen-, ($M-CH_2CO$)-, ($(M-CH_2CO)-H$)- und m/e 119-Peaks aufgeführt.

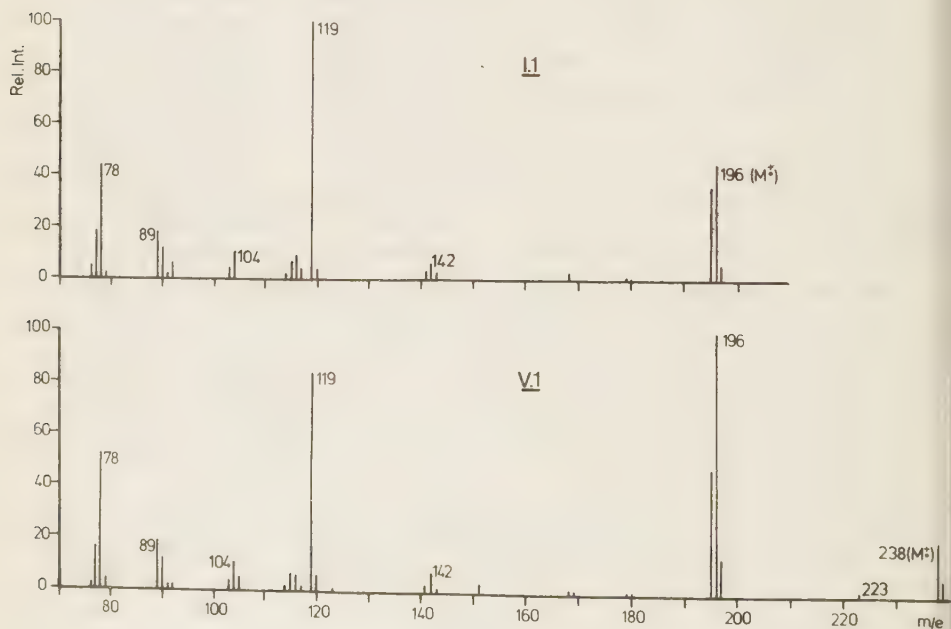
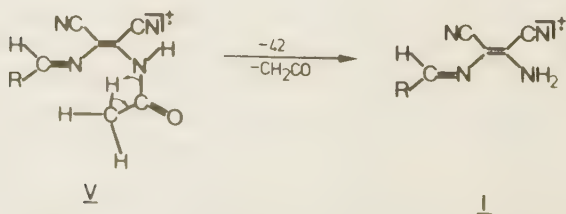


Abb. 5.2 Vergleich der Massenspektren von V.1 mit I.1



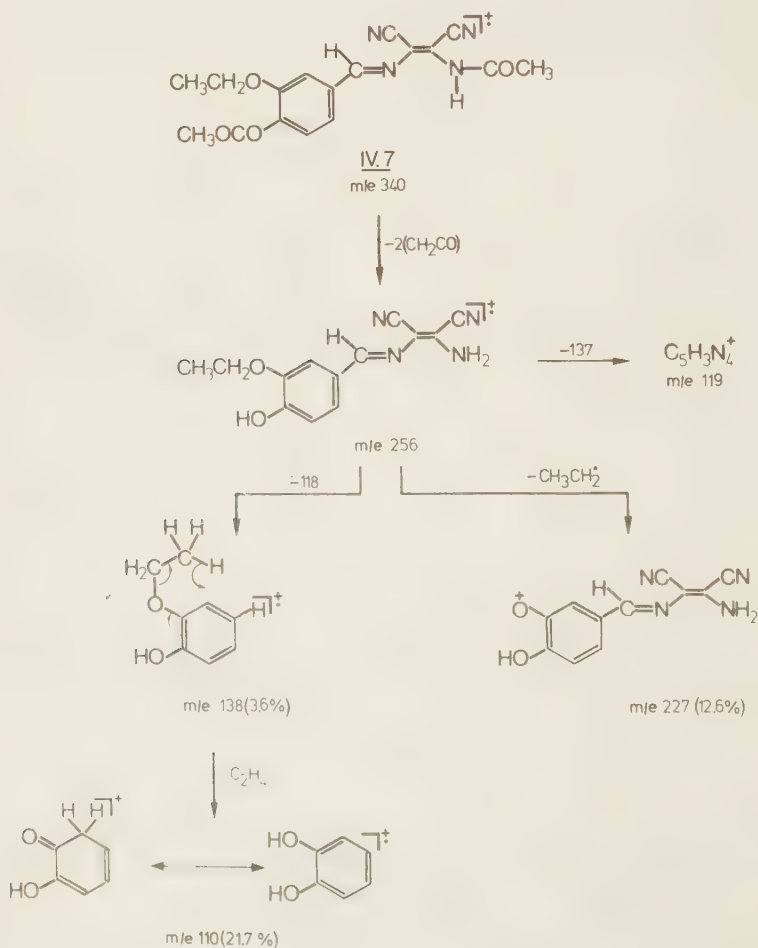
Tab. 5.4 Massenspektren der Monoacetylverbindungen V

Nr.	M^+	$M^+ - CH_2CO$	$M^+ - CH_2CO - H$	m/e 119		sonst
<u>V.1</u>	238	196	195		78	
%B	20.1	100	48.6	81.8	52.8	
<u>V.2</u>	272	230	229		112	
%B	23.0	98.8	71.6	100	98.8	
<u>V.3</u>	283	241	240		123	
%B	39.1	53.1	6.3	100	<1	
<u>V.4</u>	298	256	255		138	149 ¹⁾
%B	29.9	50.3	20.4	11.7	19.8	100
<u>V.5</u>	298	256	255		138	149 ¹⁾
%B	6.4	17.0	16.1	9.3	29.7	100
<u>V.6</u>	328	286	285		168	
%B	35.9	100	17.7	23.3	16.3	
<u>V.7</u>	340	298	256 ²⁾		138	110 ³⁾
%B	6.2	24.4	100	16.6	3.6	21.7
<u>V.8</u>	296	254	212 ²⁾		94	
%B	9.2	41.2	100	26.9	62.7	
<u>V.9</u>	244	202	201		84	
%B	15.8	100	57.9	17.5	12.3	
<u>V.10</u>	228	186	185		68	
%B	19.2	100	50.4	7.7	68.5	

1) s. [3.13]. - 3) s. [5.6]. - 2) $M^+ - 2CH_2CO$.

Die Intensität der (M-H)-Ionen ist außerordentlich gering (<1%). Das Azomethinproton wird somit im Gegensatz zu den Spaltungsmechanismen von I nach der Primärionisation nicht abgespalten, sondern erst nach der Keteneliminierung angegriffen unter Bildung von ((M-CH₂CO)-H).

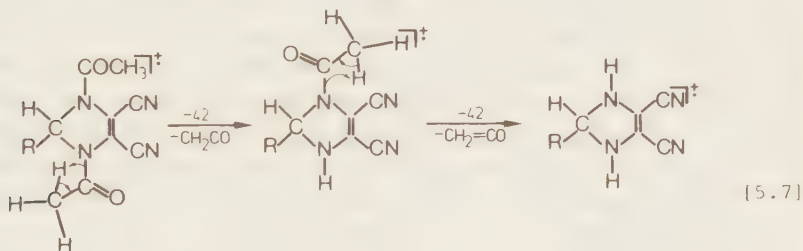
Ist bei den Azomethinen I.29 und I.36, die als weitere funktionelle Gruppe die Hydroxygruppierung besitzen, eine zweifache Acetylierung zu V.7 und V.8 eingetreten, so wird für diese eine zweifache Ketenabspaltung unter Rückbildung von I.29 und I.36 beobachtet (Tab. 5.4). V.8 zerfällt nach Ausbildung von m/e 212 ($M-2CH_2CO$) analog [3.16]. Charakteristisch für V.7 - ebenso wie für I.36 - ist die Bildung von m/e 110, welche durch β -Spaltung aus m/e 138 nach [5.6] entsteht.



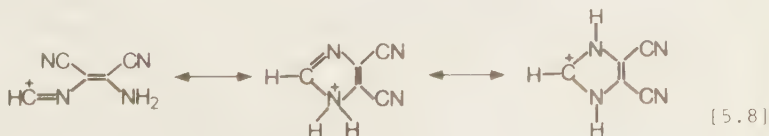
Tab. 5.5 Massenspektren der N,N'-Diacetylimidazoline IV

Nr.	M ⁺	M ⁺ -CH ₂ CO	M ⁺ -2CH ₂ CO	m/e	
				119	
<u>IV.1</u>	370	328	286		168
%B	53.2	67.2	100	9.5	12.4
<u>IV.2</u>	325	283	241		123
%B	32.8	100	98.3	41.6	<1
<u>IV.3</u>	325	283	241		123
%B	26.1	93.7	100	41.7	<1
<u>IV.4</u>	270	228	186		68
%B	14.6	36.6	100	4.8	5.6

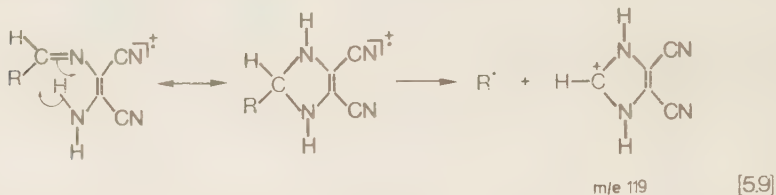
In Tab. 5.5 sind einige charakteristische Fragmente der Diacetylimidazoline IV aufgenommen. Dabei wird deutlich, daß für IV der bevorzugte Abbauweg über eine zweifache Ketenabsplattung unter H-Wanderung nach [5.7] verläuft.



Auch für IV wird eine Bildung von m/e 119 mit z.T. hohen Intensitäten gefunden. Demnach muß neben den in [3.9] formulierten mesomeriestabilisierten Strukturen eine dritte, cyclische Form angenommen werden, da für IV die Imidazolinstruktur vorgeprägt ist.



Diese Ionenstruktur kann auch für die Bildung von m/e 119 aus den Azomethinen I und II formuliert werden (nach [5.9]).



Die Formulierung des Tautomeriegleichgewichtes ist nur dann sinnvoll, wenn 1.) ein leicht abspaltbares bzw. wanderungsfähiges Wasserstoffatom vorhanden ist und dieses 2.) aus einem Substituenten stammt, der in 2-Stellung zur Azomethingruppierung angeordnet ist. Demnach übt die Aminogruppe des DMD-Restes einen Orthoeffekt auf die (CH=N)-Brücke aus. Ähnliche Umlagerungsreaktionen werden auch nach neueren Untersuchungen an o-Nitrobenzylidenanilinderivaten angenommen¹⁰³⁾. Auch dort werden bevorzugt Fragmentionen, die analog zu m/e 119 gebildet werden, dann gefunden, wenn die Orthoposition des Anilinringes z.B. durch eine Mercapto- oder Hydroxygruppe (wanderungsfähiges Wasserstoffatom) besetzt wird.

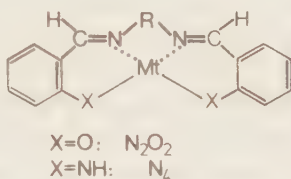
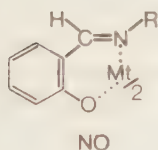
Eine endgültige Entscheidung darüber, ob die Fragmentionen m/e 119 aus I (II), IV und V trotz unterschiedlicher Genese gleiche Struktur besitzen, läßt sich aus den vorliegenden Daten nicht eindeutig geben. Eine geeignete Methode stellt die Aufnahme und Diskussion von CA-Spektren und den entsprechenden DADI-Spektren dar. Dabei werden die stoßinduzierten Zerfälle aus dem M^+ -Ion und dem Fragmention m/e 119 aus I mit denen des (M-2CH₂CO)- und des Fragmentions m/e 119 aus IV direkt miteinander verglichen. Sind die CA-Spektren und die DADI-Spektren identisch, so müssen die beobachteten Zerfälle aus Ionen der gleichen Struktur erfolgen.

Die Diskussion der Massenspektren von IV und V stellt eine wichtige Ergänzung zu den Ergebnissen der Untersuchung der Azomethine I und II dar. Insbesondere durch die Bildung von m/e 119 für IV wird die Tatsache, daß die Fragmentierung der orthosubstituierten Schiffischen Basen I durch die konkurrierenden Einflüsse der Orthosubstituenten am Aromaten und der NH₂-Gruppe des DMD-Restes bestimmt wird (s. Kap. 3.2.3.2.), unterstützt.

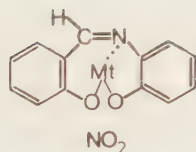
6. AZOMETHINMETALLKOMPLEXE MIT DEM DMD-REST ALS ZENTRALBRÜCKE

6.1. ÜBERBLICK ÜBER ANALOGE SYSTEME

Innerhalb der Reihe der Azomethinmetallkomplexe sind die in [6.1] aufgeführten Klassen von Farbstoffen ausführlich untersucht worden.



[6.1]



mit R=aromatischer bzw.
aliphatischer Rest

Im allgemeinen lassen sich diese Komplexe durch Reaktion der Liganden mit Metallsalzen in einem geeigneten Lösungsmittel (z.B. Ethanol) leicht synthetisieren. Eine andere Möglichkeit ist durch eine direkte Umsetzung der Aminokomponente mit dem o-Hydroxyaldehyd in Gegenwart des entsprechenden Metallsalzes gegeben. Die verschiedenen Verbindungen in [6.1] können durch Variation des eingesetzten Amins erhalten werden. So liefert die Reaktion von z.B. Salicylaldehyd mit einem aliphatischen oder aromatischen Monoamin einen NO-Komplex^{(73) (74) (75)}, mit einem Diamin werden N_2O_2 -Komplexe^{(70) (71) (72) (76) (78)} erhalten, mit o-Aminophenol entsteht ein NO_2 -Komplex⁽⁸⁶⁾. o-Aminobenzaldehyd und ein 1,2-Diamin liefern die N_4 -Chelate^{(68) (69) (71)}. Wegen der großen Anzahl an Variationsmöglichkeiten durch Änderung der Aminokomponente und/oder der o-Hydroxyverbindung ist eine kaum überschaubare Anzahl von Azomethinmetallkomplexen dargestellt und referiert worden. Eine Übersicht über NO - und N_4 -Komplexe gibt J.W.SMITH⁽⁵⁾. Eine gute Zusammenfassung über neuere Literatur und Entwicklungstendenzen der Farbstoffchemie wurde von F. KEHRER⁽⁶⁶⁾ erarbeitet.

Gemäß scheint es - innerhalb der Klasse der Azomethinmetallkomplexfarbstoffe - schwierig zu sein, verschiedene technische Anforderungen wie z.B. hohe Lichtechtheit, Unlöslichkeit, große Komplexstabilität

tät u.ä. - in einer Struktur zu vereinen. Eine Möglichkeit, diesen Problemen zu begegnen, ist vielleicht durch die in dieser Arbeit erstmals synthetisierten Komplexe des DMD gegeben, wie in Kap. 6.2. beschrieben wird. Diese Substanzklasse und das Darstellungsverfahren wurden zum Patent angemeldet⁸⁷⁾.

Neben der Verwendung als Pigmentfarbstoffe haben einige Azomethinkomplexe als Modellsubstanzen zur reversiblen O_2 -Aufnahme des Hämoglobins oder auch zur Simulation von Reaktionen des Zentralions in Corrin-Derivaten⁸⁰⁾ Interesse gefunden. Speziell für den streng planaren Co^{2+} -Komplex aus Salicylaldehyd und 1,2-Diaminoäthan (Cosalen) läßt sich eine hohe Reversibilität der O_2 -Aufnahme im festen Zustand⁷¹⁾⁸²⁾ und in Lösung⁸¹⁾ (in DMF, DMSO oder in nicht-komplexierenden Lösungsmitteln bei Anwesenheit von Pyridin bzw. DMF) feststellen. Eine Übersicht über technische Anwendung und theoretische Grundlagen dazu geben G. und S. OLIVE⁶⁷⁾.

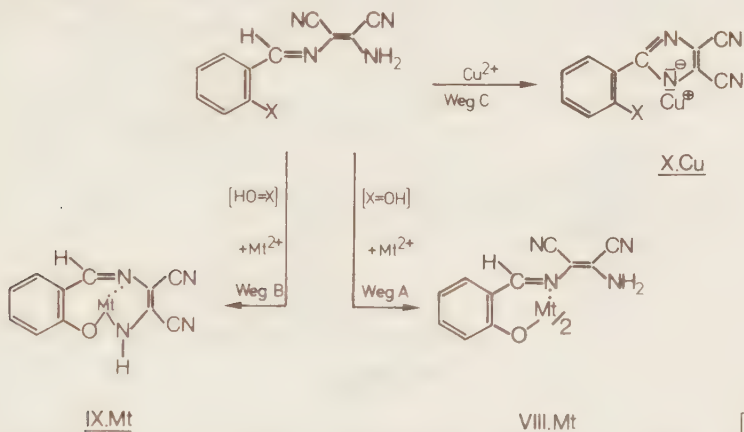
Werden anstelle des Salicylaldehyds bzw. seiner Derivate o-Dihydroxydialdehyde mit Diaminen zur Reaktion gebracht, so entstehen polymere N_2O_2 -Chelate, die in bezug auf ihre elektrischen Eigenschaften⁸⁴⁾⁸⁵⁾ und Thermostabilitäten⁷²⁾⁷⁷⁾⁷⁸⁾⁷⁹⁾ untersucht worden sind. Als Carbonylkomponenten wurden z.B. das 5,5'-Methylenbissalicylaldehyd⁷⁷⁾⁷⁸⁾⁷⁹⁾, Bis(salicylaldehyd)-5,5'-sulfon⁷²⁾ und 2,5-Dihydroxyterephthalaldehyd⁸⁵⁾⁸⁴⁾⁸³⁾ eingesetzt. Polymere NO_2 -Chelate können aus Diaminodihydroxyverbindungen synthetisiert werden⁸³⁾⁸⁴⁾⁸⁵⁾.

Die Synthese der Komplexe des DMD ist aus den oben skizzierten, bisher bekannten Darstellungsmethoden zur Bildung der Chelate aus anderen 1,2-Diaminen nicht ableitbar, wie in den folgenden Abschnitten deutlich werden wird. Daher sollte dieses Überblickskapitel nur auf einige mögliche technische Anwendungen hinweisen.

6.2. ORIENTIERENDE VERSUCHE

Wie schon in Kap. 2.1.2 und 3.1. ausgeführt, sollte eine Synthese von N_2O_2 -Chelaten aus DMD als 1,2-diaminanaloge Verbindung nicht realisierbar sein. Daher erschien es sinnvoll, zunächst einige orientierende Experimente durchzuführen, um die Reaktivität der Schiffschen Basen I mit zweiwertigen Metallionen näher zu charakterisieren. Als Ausgangsverbindung dazu eignete sich das N-(2-Hydroxybenzyliden)diaminomaleonitril (I.29), da dieses verschiedene Reaktionszentren aufweist. Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten sind in [6.2] auf

gezeigt. Dabei entspricht Weg A zu VIII.Mt der Pfeifferschen Synthese von NO-Chelaten aus 2-Hydroxybenzylidenanilinen⁷⁴⁾⁷⁵⁾, während der Weg B die Reaktion zu N₂O-Chelaten IX.Mt aufzeigt. Weg C (mit Cu²⁺-Ionen) beinhaltet die Weidenhagensche Reaktion zu X.Cu, die noch näher erläutert werden wird.

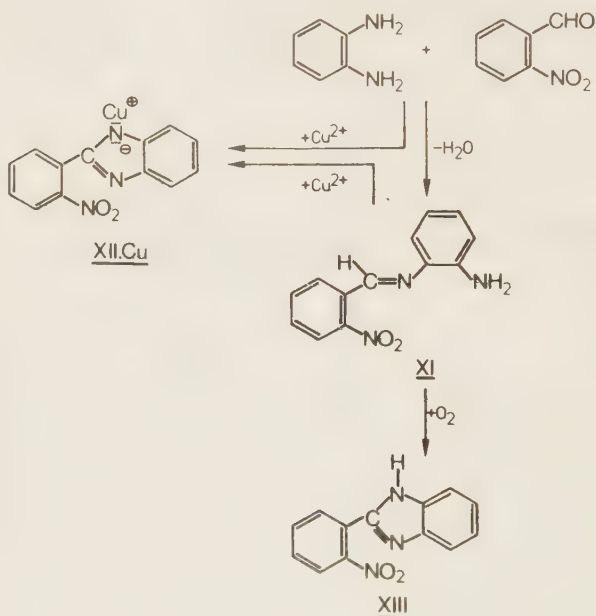


[6.2]

Bei der Umsetzung von I.29 mit Cu(II)acetat bzw. Ni(II)acetat in Äthanol werden schon nach kurzzeitigem Erwärmen schwerlösliche, dunkelbraune Produkte erhalten, die sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit und wegen ihres geringen Dampfdruckes unter massenspektroskopischen Bedingungen einer Molekulargewichtsbestimmung entziehen. Im IR-Spektrum z.B. des Nickelderivates (s. Abb. 6.1) werden einige wesentliche Veränderungen im Vergleich zu I.29 gefunden. So treten die Banden der NH₂-Valenzschwingung nicht mehr auf. Dafür wird eine neue, starke Bande bei 3330 cm⁻¹ beobachtet, die einer NH-Valenzschwingung zuzuschreiben ist. Weiterhin werden die NH₂-Deformationsschwingungen bei 1630 cm⁻¹ nicht mehr gefunden; es tritt nur noch eine scharfe, mittelstarke Bande der (C=N)-Valenzschwingung auf. Eine Beteiligung der OH-Gruppe wird dadurch gesichert, daß die (C-O-H)-Valenzschwingung bei 1280 cm⁻¹ fehlt. Die beiden Absorptionen der (C≡N)-Gruppe des I.29 werden für das Reaktionsprodukt auf 2220 und 2200 cm⁻¹ verschoben. Aus dem IR-Spektrum läßt sich somit die Struktur des N₂O-Chelates IX.Mt ableiten. Dies wird gestützt durch entsprechende Analysenwerte (s. exp. Teil).

In weiteren Versuchen wurde nachgeprüft, wie sich das unsubstituierte Azomethin I.1 bzw. das o-Nitroderivat I.10 bei Zusatz von Metallionen verhält. Eine Komplexbildung nach den Wegen A und B in [6.2] kann nicht eintreten. Als vergleichbare Umsetzungen wurden 1,2-Di-

aminobenzol mit Benzaldehyd bzw. 2-Nitrobenzaldehyd und Cu^{2+} -Ionen zur Reaktion gebracht. Unter diesen Bedingungen entstehen die Cu^+ -Salze der Benzimidazole (XII.Cu) im Sinne einer Weidenhagenschen Synthese⁸⁸⁾⁸⁹⁾ (analog Weg C in [6.2]). Diese Reaktion beinhaltet die intermediäre Bildung eines Azomethins mit anschließender oxidativer Ringbildung zum Cu^+ -Salz des Benzimidazols nach [6.3].



[6.3]

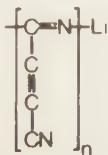
Es konnte durch IR-Vergleich festgestellt werden, daß diese Salze sowohl durch eine direkte Umsetzung des Diamins mit dem o-Hydroxyaldehyd und Metallion als auch durch Umsetzung der Schiffschen Base (z.B. N-(2-Nitrobenzyliden)-1,2-diaminobenzol (XI) in [6.3]) mit Cu^{2+} -Ionen, also unter vergleichbaren Bedingungen wie bei der Reaktion von I.1 und I.10 mit Cu(II) acetat, gebildet werden. Diese Benzimidazolderivate zeigen gut aufgelöste IR-Spektren, die mit der entsprechenden Struktur übereinstimmen, und korrekte Analysenwerte. Das entsprechende Benzimidazol XIII wurde durch Luftoxidation aus der Schiffschen Base XI ebenfalls synthetisiert. Sein IR-Spektrum entspricht dem des Salzes XII.Cu, wobei für dieses naturgemäß die NH -Valenzschwingungen fehlen.

Bei der Reaktion von I.1 und I.10 mit Cu(II) acetat werden schwerlösliche, dunkelbraune Pulver (XVI und XVII) gefunden. Die IR-Spektren der beiden Verbindungen zeigen wenig aufgelöste Banden und legen die

Bildung von polymeren Produkten nahe. Weiterhin kann aus den Spektren die Beteiligung sowohl der NH_2 - als auch der Nitrilgruppen nachgewiesen werden. Aus dem Vergleich mit den Spektren der Benzimidazolsalze kann eine Reaktion nach Weidenhagen sicher ausgeschlossen werden.

Die Absorptionen der Nitrilgruppen werden bei der Reaktion mit Metallsalz im Vergleich zu den Ausgangsprodukten sowohl in ihrer Lage als auch in ihrer Intensität drastisch verändert (s. Abb. 6.1). Nach der Umsetzung werden insgesamt drei schwache Absorptionen bei 2225, 2180 und 2140 cm^{-1} (mit Schulter bei 2100 cm^{-1}) beobachtet. Wie in Kap. 3.2.2. bereits ausgeführt, ergeben sich durch den elektronenziehenden Effekt der Nitrilgruppen verschiedene Grenzformen (s. [3.5] in Kap. 3.2.2.), die eine negative Ladung am Stickstoffatom der $(\text{C}\equiv\text{N})^-$ -Gruppe induzieren. Dieser Effekt kann durch die Cu^{2+} -Ionen verstärkt werden bzw. die Metallionen sind in der Lage, eine polymere Verbrückung der Schiffischen Basen zu ermöglichen. Dies würde die langwellige Verschiebung der $(\text{C}\equiv\text{N})$ -Absorption erklären. Normalerweise wird eine Nitrilabsorption $<2200 \text{ cm}^{-1}$ bei solchen Nitrilen gefunden, die in β -Stellung elektronenschiebende Substituenten tragen und damit die Polarisierung der $(\text{C}\equiv\text{N})$ -Gruppe begünstigen⁹⁰⁾. Die Schwingung bei 2220 cm^{-1} für XVI und XVII zeigt an, daß auch nicht umgesetzte Nitrilgruppen vorhanden sind (s. Abb. 6.1).

Um die Reaktion an der $(\text{C}\equiv\text{N})$ -Gruppierung zu sichern, wurde DMD mit Cu^{2+} -Ionen in DMF bzw. Äthanol umgesetzt. Dabei resultierte ein dunkelgefärbtes, polymeres Produkt, dessen IR-Spektrum ebenfalls zwei breite Absorptionsbanden bei 2220 und 2120 cm^{-1} aufweist, sowie eine breite Absorption im Bereich der NH_2 - und $(\text{C}=\text{N})$ -Valenzschwingung zeigt. Interessant als Vergleich ist weiterhin das IR-Spektrum eines Polymeren aus Fumarsäuredinitril (XIV), welches durch Reaktion von Butyllithium mit Fumaronitril hergestellt wird⁹¹⁾. Dieses Spektrum⁹¹⁾ zeigt im Bereich der $(\text{C}\equiv\text{N})$ -Valenzschwingung ebenfalls zwei Banden bei 2200 und 2150 cm^{-1} (Abb. 6.1).



XIV

Zusätzlich wurde nach [6.4] ein Chelator XV synthetisiert, für den - neben einer komplexfähigen o-ständigen Hydroxygruppe - eine in 2-

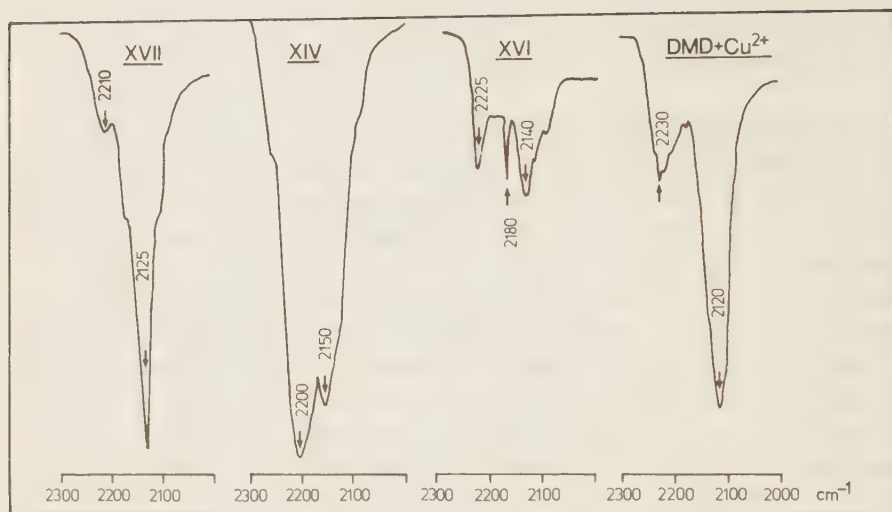
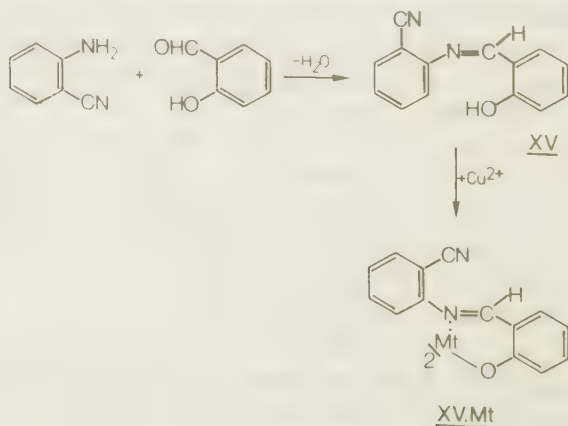


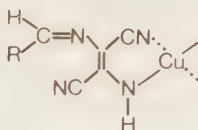
Abb. 6.1 IR-Spektren der Verbindungen XIV, XVI, XVII und des Reaktionsproduktes von DMD mit Cu(II)acetat im Bereich 2300-2000 cm^{-1} (in KBr)

Stellung befindliche Nitrilgruppe im gleichen Molekül vorhanden ist. Diese Voraussetzungen ließen sich durch Umsetzung von 2-Cyananilin mit Salicylaldehyd nach [6.4] verifizieren. Bei Umsetzung von XV mit Metallsalzen entsteht XV.Mt. Demnach nimmt die Nitrilgruppe an der Komplexreaktion nicht teil. Die IR-Absorption der ($\text{C}\equiv\text{N}$)-Gruppe im Ligand und im Komplex ist lagekonstant. Offensichtlich bleibt ein



Angriff auf die (C≡N)-Gruppe aus, weil 1.) ebenso wie bei der Reaktion von I.29 andere komplexfähige Zentren vorliegen und 2.) die starke Polarisierung der Nitrilgruppe fehlt. Im Gegensatz zu der analogen p-Cyanverbindung und dem entsprechenden Metallkomplex⁹²⁾⁹³⁾ wurden bisher weder XV noch XV.Mt referiert.

Aus den bisher diskutierten Daten und Experimenten kann man für XVI und XVII eine über (C≡N)-Gruppen (unter Beteiligung der NH₂-Gruppen) verbrückte polymere Struktur annehmen. Dieser Strukturvorschlag steht im Einklang mit den IR-Daten, wobei jedoch z.B. das Problem einer möglichen cis-trans-Isomerisierung innerhalb des DMD-Restes von I.1 oder I.10 unter dem Einfluß der Metallionen weiterer Aufklärung bedarf.



Die bisher erwähnten Reaktionen zeigen, daß die Umsetzung der Aldimine unter dem Einfluß von Metallionen außerordentlich komplex verlaufen. Die Synthese der N₂O₂-Chelate wird somit nicht nur durch die bekannten Einschränkungen der Reaktivität von I, sondern auch durch andere interessante Reaktionsmöglichkeiten limitiert, die jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt werden sollten.

6.3. N_2O_2 -CHELATE

6.3.1. SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN

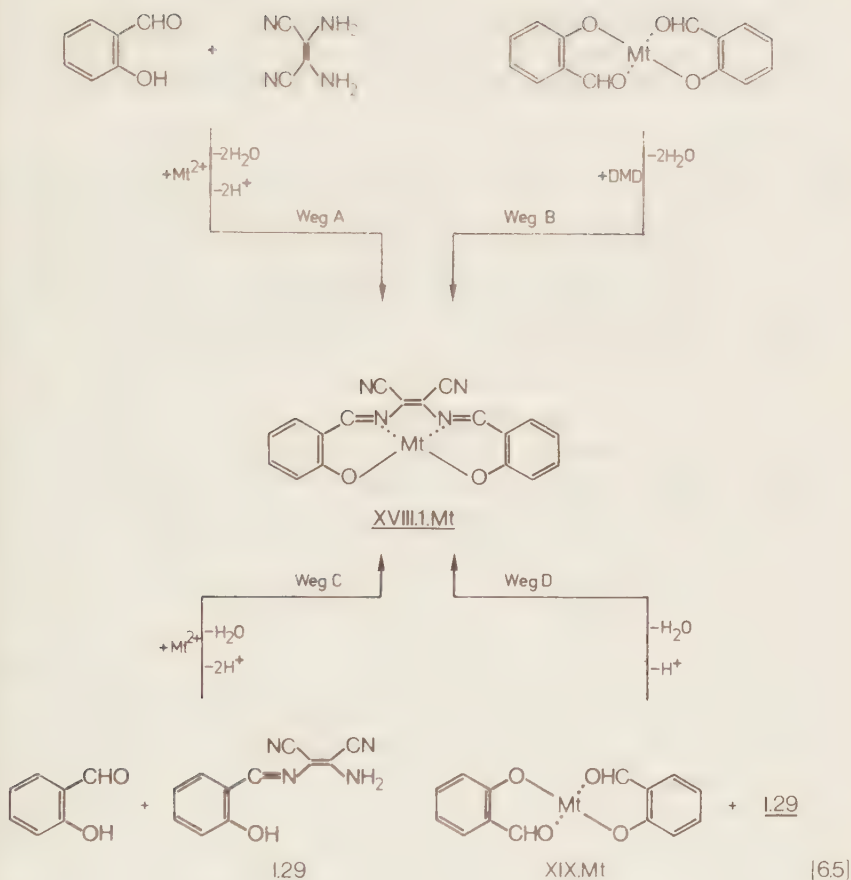
N_2O_2 -Chelate der Struktur XVIII.Mt in [6.5] sollten sich nicht darstellen lassen, da die entsprechenden Aldimine nicht synthetisierbar sind. Nach der Diskussion in Kap. 3.1. sollten sterische Faktoren die Bildung der Metallkomplexe bzw. der Liganden aus den Schiff'schen Basen I nicht unterbinden, da in Lösung die zu einer Zweitkondensation günstige Transform vorhanden sein sollte. Somit verhindert ausschließlich die geringe Nucleophilie der nichtkondensierten Aminogruppe in den Azomethinen I die Bildung des N_2O_2 -Chelators. Es wurde bisher jedoch nicht untersucht, ob die geringe Basizität in I unter den Bedingungen der direkten Metallchelatabildung - d.h. in einer Temperaturreaktion - überwunden werden kann, wenn dabei ein sterisch und energetisch günstiger Metallkomplex XVIII.Mt gebildet werden kann. Daher wurde in dieser Arbeit versucht, die noch freie Aminogruppe des N-(2-Hydroxybenzyliden)-diaminomaleonitrils (I.29) in Äthanol mit Salicylaldehyd unter Zusatz von Metallsalzen (in Form ihrer Acetate) zur Zweitkondensation zu bringen. Beim Erhitzen eines solchen Reaktionsgemisches schlägt dessen Farbe sofort über rot nach braun um. Es fällt ein braunes Produkt aus, dem nach den analytischen Daten die Struktur des IX.Mt zukommt.

Daneben läßt sich jedoch eine rot-violette, kristalline Verbindung isolieren. Die Untersuchung dieses Farbstoffes ergab, daß sich unter den angewendeten Bedingungen zum ersten Mal eine beidseitige Kondensation des DMD mit einem 2-Hydroxyaldehyd nachweisen ließ. Die obige Annahme, daß sowohl die geringe Nucleophilie der Aminogruppe als auch die ausschließliche Komplexbildung zum N_2O -Chelat IX.Mt verhindert werden kann, wenn die Möglichkeit der Bildung eines vierzähligen Chelatringes gegeben ist, läßt sich somit auch experimentell verifizieren.

Die Synthese der N_2O_2 -Chelate XVIII.Mt sollte nun - neben der eben erwähnten Methode - prinzipiell auf verschiedenen Wegen möglich sein, die in [6.5] für das Beispiel des Metallkomplexes des N.N'-Bis(2-hydroxybenzyliden)-diaminomaleonitrils (XVIII.I.Mt) skizziert sind und deren experimentelle Befunde im folgenden diskutiert werden sollen.

Weg C in [6.5]

Dazu werden zu I.29 (gelöst in Äthanol) äthanolische Lösungen von z.B. Kupfer(II)acetat und Salicylaldehyd gegeben und das Reaktions-



[65]

gemisch erwärmt. Unter diesen Bedingungen läßt sich das Metallche-
lat XVIII.I.Cu synthetisieren, wobei jedoch die Bildung von IX.Cu
als Konkurrenzreaktion abläuft und letzteres als Hauptprodukt iso-
liert wird. Die Trennung der beiden Reaktionsprodukte erfolgte durch
Auskochen mit Aceton, da XVIII.I.Cu in Aceton besser löslich ist als
IX.Cu und auf Wasserzusatz wieder ausfällt.

Weg D in [6.5]

Auf Weg D wurde versucht, die aktuelle Metallkonzentration
durch Verwendung des Koordinationskomplexes XIX.Cu aus Salicylal-
dehyd und Cu²⁺-Ionen gering zu halten, um die schnelle ablaufende Reak-

tion zu IX.Cu zu verhindern. Dies bedingte allerdings gleichzeitig eine beträchtliche Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit, da XIX.Cu in Äthanol schlecht löslich ist. Auch nach dieser Methode D ließ sich die Konkurrenzreaktion zu IX.Cu nicht unterbinden.

Weg A in [6.5]

Die Bildung von IX.Cu sollte sich umgehen lassen, wenn eine gleichzeitige Kondensation von Salicylaldehyd mit DMD bei Anwesenheit von Cu^{2+} -Ionen durchgeführt wird. Jedoch liefert dieser direkte Weg A keine bzw. nur geringe Ausbeuten an XVIII.I.Cu, da auch hier Nebenreaktionen erheblich stören. Wird z.B. DMD mit Metallsalz in Äthanol vorgelegt, anschließend die berechnete Menge Salicylaldehyd zugegeben, so entsteht eine schwarze, polymere Verbindung. Diese ist identisch mit dem Reaktionsprodukt, das beim Erwärmen von DMD mit Cu^{2+} -Ionen in Äthanol entsteht (s. Kap. 6.2). Demnach initiieren die Metallionen die Polymerisation des DMD, welches dann der Komplexbildung entzogen ist. In geringen Mengen läßt sich XVIII.I.Cu synthetisieren, wenn eine Lösung von DMD in eine Lösung von Metallsalz und Salicylaldehyd einfiltrierte wird.

Weg B in [6.5]

Es schien daher sinnvoll, auch hier die Metallionen vor der Kondensationsreaktion an Salicylaldehyd zu koordinieren und erst dann die Aminkomponente zuzusetzen. Unter diesen Bedingungen (Weg B) ließ sich der Farbstoff XVIII.I.Cu in geringen Ausbeuten erhalten. Die Nebenreaktion von DMD mit den Metallionen ließ sich nicht ausschließen. Die Trennung erfolgte auch hier durch Extraktion mit Aceton.

Die Diskussion der verschiedenen Synthesemöglichkeiten zeigt, daß eine Darstellung von XVIII.Mt nach den Wegen C bzw. D sinnvoll ist, obwohl die Reaktionsbedingungen nicht als optimal anzusehen sind, da z.B. für einen Komplex der Struktur XVIII.Mt aus 2-Hydroxynaphthalinaldehyd-1 eine geringe Löslichkeit und damit eine unbefriedigende Trennung von einem N_2O -Chelat analog der Struktur IX.Mt zu erwarten ist. Außerdem kann unter den diskutierten Bedingungen nur in relativ verdünnten Lösungen gearbeitet werden, da die Koordinationsverbindungen der Struktur XIX.Mt in Äthanol schlecht löslich sind.

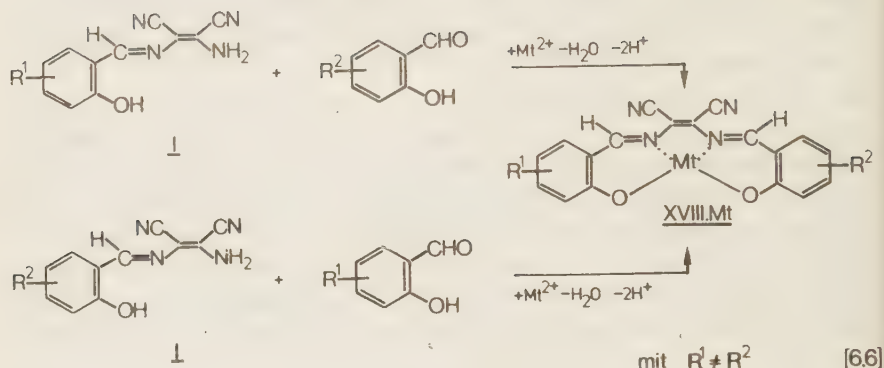
Günstigere Reaktionsbedingungen ließen sich jedoch durch Wechsel des Lösungsmittels erreichen. Als sehr vorteilhaft erwies sich die Durchführung der Reaktion in Eisessig bzw. einem Gemisch Eisessig/Äthanol.

Da sich dadurch vor allem die Konkurrenzreaktion zu XIX.Mt vermeiden ließ, konnte eine beträchtliche Erhöhung der Ausbeuten beobachtet werden (z.B. an XVIII.I.Cu: nach Weg C in Äthanol 9%, nach Weg C in Eisessig/Äthanol 85%).

Weiterhin sind die auf den Wegen C und D als Ausgangsverbindungen eingesetzten Azomethine I in Eisessig sehr gut löslich. Zudem kann mit höheren Konzentrationen gearbeitet werden, da die eventuell entstehenden Koordinationskomplexe XIX.Mt in Eisessig wieder in die Ausgangskomponenten zerlegt werden, damit auch die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht nachteilig beeinflusst werden können. Eine Zugabe von Äthanol wirkt sich günstig aus, da die Metallkomplexe XVIII.Mt in einem Gemisch aus Eisessig/Äthanol sehr gut auskristallisieren.

Eine weitere, elegante Synthesemöglichkeit wurde aus einer Kombination der Wege A und C entwickelt, die zu einer Eintopfsynthese der Chelate XVIII.Mt in hohen Ausbeuten führte (Weg E). Dazu wurde zunächst der 2-Hydroxyaldehyd mit DMD in einem Gemisch Eisessig/Äthanol oder in Eisessig unter Säurekatalyse zur Schiffischen Base I kondensiert. Zur Entfernung des nicht umgesetzten DMD wurde heiß filtriert und in die Lösung die berechnete Menge 2-Hydroxyaldehyd und Metallsalz (entweder in Eisessig oder Äthanol gelöst bzw. als Festsubstanzen) zugegeben. Nach kurzem Erwärmen fallen dann die Metallchelate XVIII.Mt in hoher Reinheit und guten Ausbeuten (s. exp. Teil und Tab. 6.1) an. Irgendwelche Nebenreaktionen wurden nicht mehr beobachtet.

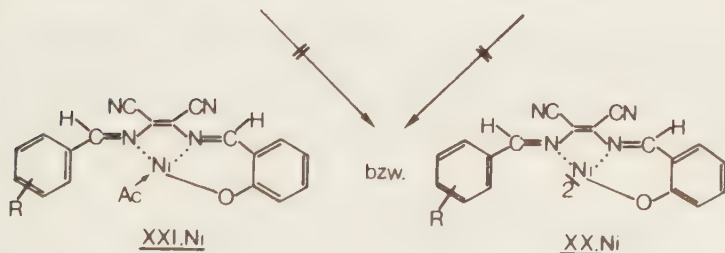
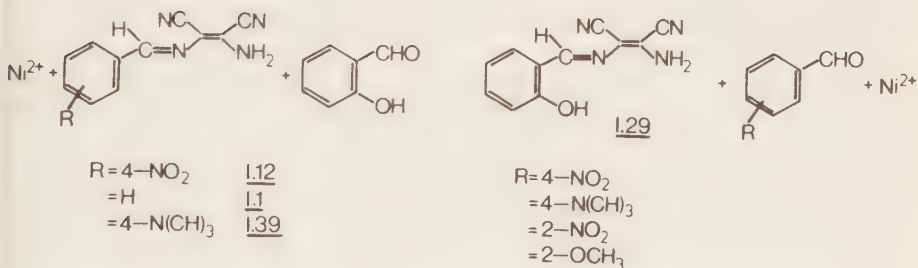
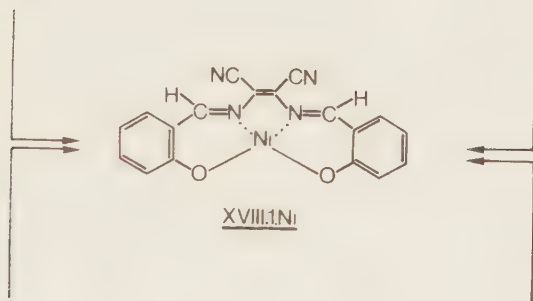
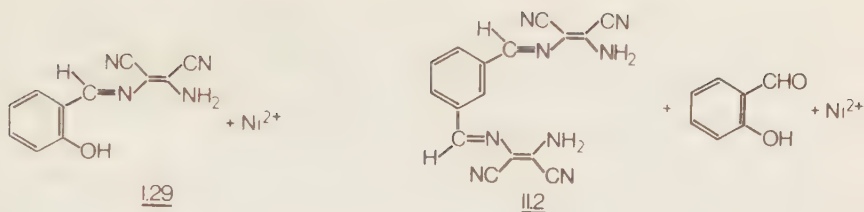
Wie schon mehrfach erörtert wurde, unterscheidet sich die Reaktivität des DMD erheblich von der anderer 1,2-Diamine (1,2-Diaminobenzol oder 1,2-Diaminoäthan). Während für diese beide Aminogruppen gleichzeitig mit Aldehyden kondensieren, erhält man - bei Abwesenheit von Metallionen - beim DMD nur Monokondensationsprodukte. Diese verminderte Reaktivität des DMD läßt sich jedoch ausnutzen, um - bei Zusatz von Metallionen analog Weg C in Schema [6.5] - erstmals unsymmetrische, 1,2-Bis(2-Hydroxyaldehyd)-Chelate XVIII.Mt zu synthetisieren. Ausgehend von z.B. I.29 lassen sich durch Umsetzung mit anderen o-Hydroxyaldehyden und unter Zusatz von Metallsalzen in Eisessig/Äthanol die entsprechenden unsymmetrischen Chelate XVIII.Mt in [6.6] darstellen. Dabei sind prinzipiell zwei Wege möglich, die in [6.6] aufgezeigt sind. Demnach ist der Weg C in [6.5] zur Bildung der symmetrischen Farbstoffe nur als Sonderfall aufzufassen, wenn in [6.6] $R^1 = R^2 = H$ gilt.



Die oben diskutierte Eintopfsynthese der Metallkomplexe (Weg E) läßt sich zur Darstellung von unsymmetrischen Chelaten nicht verwenden, da der erste Kondensationsschritt nicht quantitativ abläuft. Für den zweiten Kondensationsschritt kommen dann u.U. zwei verschiedene Aldehyde zur Reaktion, so daß kein einheitliches Chelat resultiert.

Die Darstellung derartiger unsymmetrischer Komplexe ist deshalb von Interesse, weil es dadurch möglich sein sollte, gezielt Chelate mit definierten Eigenschaften zu synthetisieren (s. Kap. 6.1.). So lassen sich durch geeignete Wahl der Substituenten R bestimmte Farbtöne oder spezielle Löslichkeitseigenschaften in einer Struktur verwirklichen.

In Ergänzung zur Synthese der N_2O_2 -Chelate XVIII.Mt wurde weiterhin versucht, dreizählige N_2O -Chelate der Struktur XX.Mt bzw. XXI.Mt in [6.7] darzustellen. Dazu wurde nach [6.7] eine Schiff'sche Base I, die keine Hydroxygruppe in 2-Stellung trägt, mit Salicylaldehyd in Gegenwart eines Metallsalzes zur Reaktion gebracht (Weg A in [6.7]). Die Stabilität der bei dieser Templatereaktion möglicherweise gebildeten Metallchelate sollte die geringe Reaktivität der nichtkondensierten Aminogruppe in der Schiff'schen Base I - ähnlich wie bei der Synthese von XVIII.Mt - überwinden. Weiterhin wurde zunächst ein Azomethin I eingesetzt, bei dem ein stark elektronenschiebender Substituent die Nucleophilie der freien Aminogruppe erhöht. Daher wurde N-(4-Dimethylaminobenzyliden)-diaminomaleonitril (I.39) in Eisessig/Äthanol oder Äthanol heiß gelöst, Salicylaldehyd und eine



[67]

Lösung von Nickel(II)acetat in Eisessig zugegeben. Beim Erwärmen färbte sich das Reaktionsgemisch nach wenigen Minuten rot und beim Erkalten schieden sich rot-violette Nadeln aus. Die Analyse des Farbstoffes ergab, daß sich offenbar in einer Austauschreaktion der symmetrische Metallkomplex XVIII.I.Ni gebildet hatte.

Um nachzuprüfen, inwieweit diese Austauschreaktion von der Art des Substituenten der Azomethinkomponente I abhängig ist, wurden auch N-(Benzyliden)- bzw. N-(4-Nitrobenzyliden)-diaminomaleonitril (I.1 bzw. I.12) mit Salicylaldehyd und Nickelsalz in Äthanol/Eisessig umgesetzt. Unabhängig vom Substituenten entstand auch in diesen Fällen das N_2O_2 -Chelat XVIII.I.Ni in hoher Reinheit.

In diesem Zusammenhang sei nochmals an die in Kap. 2.1.2. erwähnte Austauschreaktion erinnert, wonach der Aldehydrest eines Aldimins I durch einen anderen ersetzt werden kann, wenn die Substituenten des neu eintretenden Aldehydrestes einen stärkeren Elektronenzug auf die Carbonylgruppe ausüben. Unter den Bedingungen der hier durchgeführten Templatereaktion sind jedoch nicht die elektronischen Einflüsse, sondern die Stabilität des N_2O_2 -Komplexes XVIII.Mt entscheidend für die Reaktionsrichtung.

Weiterhin ist die Wahl des Reaktionsmediums entscheidend für die Austauschreaktion. Bei Durchführung in Äthanol treten entweder Nebenreaktionen auf, wie sie in Kap. 6.2. beschrieben wurden, oder aus den Metallionen und Salicylaldehyd werden die Koordinationskomplexe XIX.Mt gebildet, die die für den Austausch notwendigen Metallionen binden. Diese Nebenreaktionen treten bei Anwesenheit von Eisessig nicht auf.

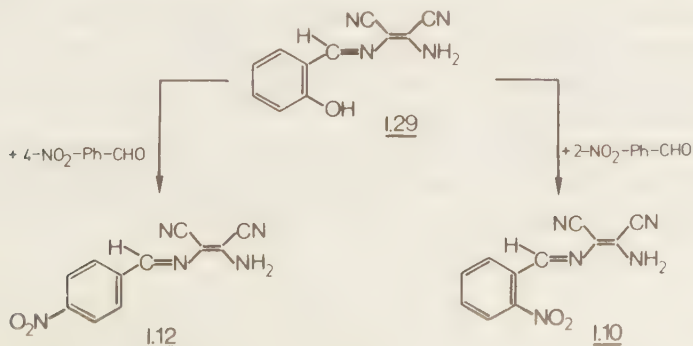
Die Bildung von XVIII.I.Ni mittels der beschriebenen Austauschreaktion ist nicht beschränkt auf Schiffische Basen der Struktur I. Auch die Azomethine II ergeben mit Salicylaldehyd und Nickel(II)acetat den Komplex XVIII.I.Ni, was für II.2 exemplarisch nachgewiesen wurde (s. [6.7]).

Eine andere Möglichkeit der Synthese der N_2O -Chelate XX.Mt bzw. XXI.Mt sollte nach Weg B in [6.7] durch Umsetzung des N-(2-Hydroxybenzyliden)-diaminomaleonitrils (I.29) mit entsprechenden Aldehyden (mit Ausnahme des Salicylaldehyds) gegeben sein. Daher wurde I.29 mit 4-Nitrobenzaldehyd bzw. 4-Dimethylaminobenzaldehyd in Äthanol/Eisessig in Gegenwart von Ni^{2+} -Ionen in der Siedehitze zwei Stunden umgesetzt. Bei Zusatz der Metallionen färbte sich das Reaktionsgemisch nach kurzer Zeit dunkelrot. Auch unter diesen Bedingungen wur-

de der Farbstoff XVIII.I.Ni erhalten. Demnach wird auch in diesem Fall keine Bildung von XX.Mt oder XXI.Mt, sondern eine Spaltung von I.29 mit anschließender Reaktion zu XVIII.I.Ni beobachtet. Um nachzuprüfen, ob die Chelatbildung zu XVIII.Mt oder zu XX.Mt bzw. XXI.Mt oder eine eventuelle Austauschreaktion im Aldimin von der Stellung der Substituenten im zugesetzten Aldehyd abhängig ist, wurde I.29 außerdem mit 2-Nitrobenzaldehyd und 2-Methoxybenzaldehyd umgesetzt (s. [6.7]). Da auch hier eine Bildung von XVIII.I.Ni mit vergleichbaren Ausbeuten (s. exp. Teil) gefunden wird, ist diese unabhängig von der Zugabe an Carbonylkomponente. Zur Unterstützung dieses experimentellen Befundes wurde I.29 ausschließlich mit dem Metallsalz (also ohne Aldehydzusatz) umgesetzt, wobei ebenfalls XVIII.I.Ni erhalten wurde.

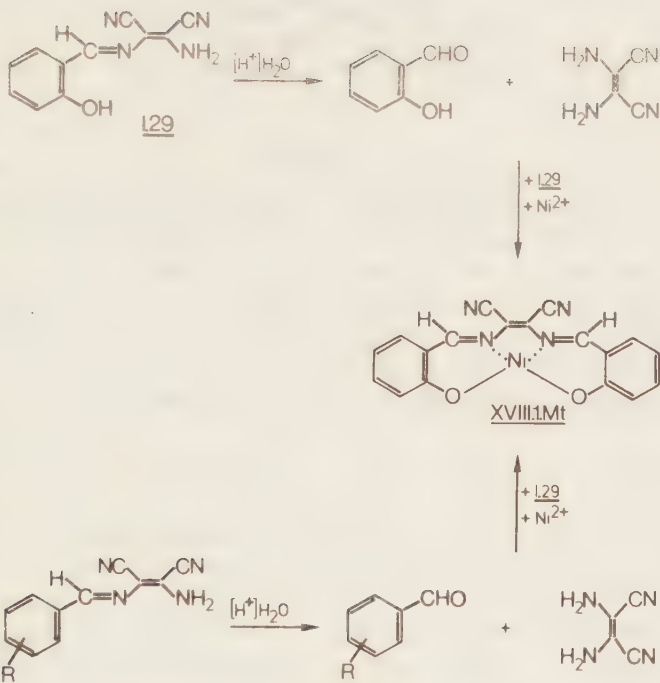
Wird nach der zweistündigen Reaktionszeit von I.29 mit 4-Nitro- und 2-Nitrobenzaldehyd das auskristallisierte Chelat abfiltriert und die gelbe Lösung mit Wasser versetzt, so fallen zusätzlich das N-(2-Nitrobenzyliden)- und das N-(4-Nitrobenzyliden)-diaminomaleonitril (I.10 und I.12) an. Demnach wird neben der Bildung von XVIII.I.Ni nach [6.7] auch ein entsprechender Austausch der Aldehydkomponenten beobachtet. Somit kann also nicht nur - wie beschrieben⁸⁾ - 4-Hydroxy- gegen 4-Nitrobenzaldehyd, sondern auch Salicylaldehyd sowohl gegen 4-Nitro- als auch gegen 2-Nitrobenzaldehyd ausgetauscht werden nach [6.8]. Da nun vorher nachgewiesen wurde, daß auch aus I.12 in Gegenwart von Salicylaldehyd und Mt^{2+} -Ionen ebenfalls XVIII.I.Mt gebildet wird, ist die geringe Ausbeute an Chelat und die Bildung von I.10 bzw. I.12 sicherlich auf die zu kurzen Reaktionszeiten zurückzuführen.

Die zuletzt diskutierten Reaktionen sind in bezug auf die Ausbeuten nicht optimiert, da für die auftretenden Fragestellungen nur die Durchführung der Synthesen unter vergleichbaren Bedingungen (Reaktionsdauer, Lösungsmittel) von Bedeutung ist.

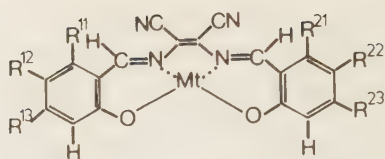


Zusammenfassend lassen die diskutierten Reaktionen nun Rückschlüsse auf die Austauschreaktionen nach [2.5], [6.7] und [6.8] sowie die Bildung der N_2O -Chelate XX.Mt bzw. XXI.Mt und IX.Mt und der N_2O_2 -Komplexe XVIII.Mt zu.

- 1.) Eine Synthese der Chelate XX.Mt und XXI.Mt ist unter den angewendeten Bedingungen nicht möglich, da die Komplexe XVIII.Mt thermodynamisch stabiler sind.
 - 2.) Die Bildung der Farbstoffe XVIII.Mt nach [6.5] ist lösungsmittelabhängig.
 - 2.1.) In Äthanol wird die Reaktion des Salicylaldehyds mit Azomethinen I und Metallionen durch die schnelle Reaktion zum Koordinationskomplex XIX.Mt verhindert. Ausgehend von I.29 wird die bevorzugte Bildung von IX.Mt beobachtet.
 - 2.2.) In schwach saurem Medium (Äthanol/Eisessig) wird sowohl die Reaktion zu IX.Mt als auch zu XIX.Mt verhindert, was die vorher angegebenen optimalen Reaktionsbedingungen zur Synthese von XVIII.Mt unterstützt.
 - 3.) Eine Austauschreaktion der Aldehydkomponente in den Aldiminen nach [2.5] und [6.8] gegen einen anderen Aldehyd mit größerer positiver Partialladung am C-Atom der Carbonylgruppe wird bei kurzen Reaktionszeiten neben der Bildung von XVIII.Mt gefunden. Die dadurch neu gebildeten Schiffschen Basen lassen sich ebenfalls zu XVIII.Mt umsetzen ([6.7]).
 - 4.) Die Zugabe eines Aldehyds zu I.29 bei Gegenwart von Metallionen hat keinen Einfluß auf die Bildung des Chelates.
 - 5.) Die durchgeführten Reaktionen und deren Lösungsmittelabhängigkeit lassen Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus der Bildung von XVIII.Mt nach [6.7] zu. Demnach sollten die Schiffschen Basen in Lösung bis zum Gleichgewicht in die Ausgangskomponenten dissoziiert sein, so daß in jedem Fall Salicylaldehyd und/oder Diaminomaleonitril zur Reaktion mit den Metallionen zur Verfügung stehen (s. [6.9]). Diese Dissoziation bedarf einer Protonenkatalyse, so daß nur in essigsauerm Medium die Chelate XVIII.Mt entstehen, während in Alkohol aus I.29 bevorzugt IX.Mt gebildet wird.
- Die Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes in Essigsäure ist damit auch bestimmend für die Austauschreaktion der Aldimine nach [6.7] und [2.5].



Folgende 2-Hydroxyaldehyde wurden zur Synthese der symmetrischen Metallchelate XVIII.1.Mt - XVIII.4.Mt eingesetzt: Salicylaldehyd, 2,4-Dimethoxysalicylaldehyd, 5-Bromsalicylaldehyd und 2-Hydroxynaphthalinaldehyd-1. Die möglichen Kombinationen der genannten Aldehyde führte zu den unsymmetrischen Chelaten XVIII.5.Mt - XVIII.10.Mt. Als Metallsalze wurden Nickel(II)-, Kupfer(II)- und Kobalt(II)acetat verwendet. Für die symmetrisch aufgebauten Komplexe wurden die drei genannten Metallionen eingesetzt, um die Bildung der entsprechenden Chelate nachzuweisen. Bei den unsymmetrischen Farbstoffen wurden in jedem Fall die nickelhaltigen Komplexe dargestellt, da die Synthese der entsprechenden Kupfer- und Kobaltchelate - analog zu den symmetrischen Verbindungen - sicherlich ebenfalls möglich ist, wie am Beispiel des XVIII.5.Cu gezeigt wurde. In der nachfolgenden Übersicht sind die dargestellten Pigmente unter Angabe der Substituenten und der Zentralionen zusammengestellt.



XVIII.Mt

Nr.	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ²¹	R ²²	R ²³	Mt
<u>XVIII.1.Mt</u>	H	H	H	H	H	H	Ni, Cu, Co
<u>XVIII.2.Mt</u>	OCH ₃	H	OCH ₃	OCH ₃	H	OCH ₃	Ni, Cu, Co
<u>XVIII.3.Mt</u>	H	Br	H	H	Br	H	Ni, Cu, Co
<u>XVIII.4.Mt</u>	Benzoanelland		H	Benzoanelland		H	Ni, Cu, Co
<u>XVIII.5.Mt</u>	H	H	H	OCH ₃	H	OCH ₃	Ni, Cu
<u>XVIII.6.Mt</u>	H	H	H	H	Br	H	Ni
<u>XVIII.7.Mt</u>	H	H	H	Benzoanelland		H	Ni
<u>XVIII.8.Mt</u>	OCH ₃	H	OCH ₃	H	Br	H	Ni
<u>XVIII.9.Mt</u>	OCH ₃	H	OCH ₃	Benzoanelland		H	Ni
<u>XVIII.10.Mt</u>	H	Br	H	Benzoanelland		H	Ni

Die experimentellen und analytischen Daten zur Synthese der Verbindungen XVIII.Mt sind in Tab. 6.1 enthalten. Zur besseren Übersicht sollen die zur Darstellung der obengenannten Chelate verwendeten Methoden nochmals kurz zusammengestellt werden (s. [6.5]):

1.) Symmetrischer Aufbau

Weg A: Direktsynthese aus Aldehyd und DMD unter Zusatz von Metallsalz,

Weg B: Direktsynthese aus DMD und dem entsprechenden Koordinationskomplex aus Aldehyd und Metallsalz,

Weg C: Aus einer geeigneten Schiffchen Base I mit dem entsprechenden Aldehyd und Metallsalz,

Weg D: Aus I mit dem entsprechenden Koordinationskomplex,

Weg E: Eintopfsynthese;

2.) Unsymmetrischer Aufbau

Ausschließlich nach Weg C.

Die Durchführung nach den Wegen B und D ist nur in Äthanol als Lösungsmittel sinnvoll, da bei Anwesenheit von Eisessig die Koordinationskomplexe in die Ausgangsverbindungen zerlegt werden und dann kein Unterschied zwischen Weg A und B bzw. C und D besteht. Die erwähnten Synthesewege wurden z.T. noch leicht modifiziert, wie dem exp. Teil entnommen werden kann.

Die dargestellten Metallchelate XVIII.Mt fallen bei der Synthese als kristalline Verbindungen (meistens in Form von Nadeln) an. Die Festkörper sind rot bis blau bzw. violett gefärbt (s. Tab. 6.1). Auffallend sind die stark violetten Farbstiche der Festkörper und der Lösungen in DMSO. Blaue bzw. violette Farbtöne werden vor allem bei den Kobaltchelaten und bei den Komplexen mit peripheren Naphthalinsystemen gefunden. Demnach lassen sich die Farben der Metallkomplexfarbstoffe entweder über das Zentralion und/oder über die Substituenten variieren.

Die Chelate sind in konzentrierter Schwefelsäure gut löslich, zersetzen sich jedoch bei Zusatz von Wasser. Sie sind unlöslich in 0.1 n Salzsäure, dagegen normalerweise leicht löslich in der Kälte in DMSO, wobei die Naphthalinderivate die geringste Löslichkeit besitzen.

Die Löslichkeit der Chelate kann durch den Zusatz von geringen Mengen Äthanolamin stark erhöht werden, was gleichzeitig eine drastische Änderung der Lösungsfarbe bedingt (s. Diskussion der UV-Spektren).

Aus den vorstehenden Diskussionen läßt sich ableiten, daß nur dann, wenn ein energetisch günstiger, metallhaltiger Komplex gebildet werden kann, die Zweitkondensation erfolgt. Wesentlich für die Energiebilanz der Reaktionen dürfte der Einfluß des Chelateffektes sein, wonach bei der Bildung des Chelates eine Erhöhung der Entropie und damit eine Verringerung der freien Enthalpie des Gesamtsystems erfolgt (104).

Dieser Einfluß ist auch für die Darstellung eines N_2O_2 -Chelates mit 2,3-Diamino-5,6-dicyanpyrazin als Zentralbrücke wichtig. Das Diamin wird durch Umsetzung von DMD mit DISN gewonnen (Kap. 2.2.2.). Es wurde versucht, das Diamin mit Carbonylverbindungen zu kondensieren. Bei der Umsetzung mit Salicylaldehyd in Alkohol resultieren nur die Ausgangsverbindungen. Offensichtlich ist - wie beim DMD - die Nucleophilie der Aminogruppen durch den Einfluß der Nitrilgruppen stark vermindert. Selbst unter Säurekatalyse können keine Kondensationsprodukte isoliert werden. Dagegen gelingt die Umsetzung des Dicyandiaminopyrazins mit

Tab. 6.1 Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und analytische Daten zur Synthese der Chelate XVIII.

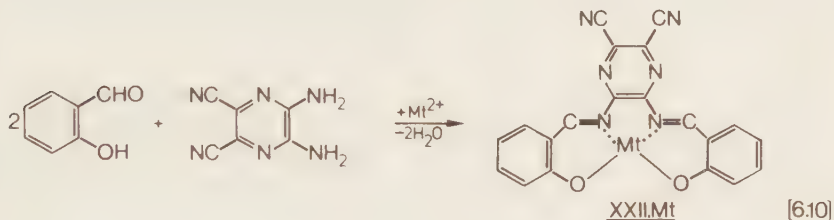
Nr.	Methode	Ausb. (%)	Farbe	Summenformel	Mol.- Masse ^{d)}	Analyse		
						C	H	N
<u>XVIII.1.Ni</u>	C ^{a)}	10	rot-violette	$C_{18}H_{10}N_4O_2Ni$	Ber. 372.02	57.96	2.70	15.02
	E ^{b)}	68	Nadeln		Gef. 372.0	57.78	2.74	15.15
<u>XVIII.1.Co</u>	C ^{a)}	37	dunkelviolette Nadeln	$C_{18}H_{10}N_4O_2Co$	Ber. 373.01	57.93	2.70	15.01
					Gef. 373.0	57.91	2.86	15.11
<u>XVIII.1.Cu</u>	C ^{a)}	9	dunkelrote	$C_{18}H_{10}N_4O_2Cu$	Ber. 377.00	57.22	2.67	14.83
	D ^{a)}	3	Nadeln	$C_{18}H_{10}N_4O_2Cu \cdot H_2O$	Ber.	54.62	3.06	14.15
	A ^{a)}	2			Gef. 377.0	55.88	2.86	14.60
	C ^{b)}	85						
	E ^{b)}	58	rote Nadeln	$C_{22}H_{18}N_4O_6Ni$	Ber. 492.06	53.59	3.68	11.36
<u>XVIII.2.Ni</u>					Gef. 492.0	53.32	3.79	11.36
	E ^{b)}	41	dunkelblaue Verbindung	$C_{22}H_{18}N_4O_6Co$	Ber. 493.06	53.56	3.68	11.36
<u>XVIII.2.Co</u>					Gef. 493.0	53.65	3.85	11.04
	E ^{b)}	88	rote Verbin- dung	$C_{22}H_{18}N_4O_6Cu$ $C_{22}H_{18}N_4O_6Cu \cdot H_2O$	Ber. 497.04	53.07	3.64	11.25
<u>XVIII.3.Ni</u>					Ber.	51.21	3.91	10.86
	E ^{b)}	84	hellviolette Nadeln	$C_{18}H_{10}N_4BrO_2Ni$	Gef. 497.0	52.65	3.93	10.88
<u>XVIII.3.Ni</u>					Ber. 527.84	40.73	1.52	10.55
	E ^{b)}				Gef. 528.0	40.93	1.68	10.95

<u>XVIII.3.Co</u>	E ^{c)} C ^{b)}	24 53	dunkelblaue Verbindung	$C_{18}H_8N_4Br_2O_2Co$	Ber. 528.83 Gef. 529.0	40.71 40.41	1.52 1.72	10.55 10.19
<u>XVIII.3.Cu</u>	E ^{b)}	91	rot-violette Verbindung	$C_{18}H_8N_4Br_2O_2Cu$	Ber. 532.82 Gef. 533.0	40.36 40.01	1.51 1.66	10.46 10.89
<u>XVIII.4.Ni</u>	E ^{b)}	62	dunkelviolette Nadeln	$C_{26}H_{14}N_4O_2Ni$	Ber. 472.05 Gef. 472.0	66.00 65.53	2.98 3.07	11.84 12.23
<u>XVIII.4.Co</u>	E ^{a)}	76	dunkelviolette Nadeln	$C_{26}H_{14}N_4O_2Co$	Ber. 473.04 Gef. 473.0	65.97 65.72	2.98 3.18	11.84 11.80
<u>XVIII.4.Cu</u>	E ^{b)}	63	rot-violette Verbindung	$C_{26}H_{14}N_4O_2Cu$	Ber. 477.03 Gef. 477.0	65.34 64.95	2.95 3.10	11.72 11.34
<u>XVIII.5.Ni</u>	C ^{b)}	69	dunkelrote Verbindung	$C_{20}H_{14}N_4O_4Ni$	Ber. 432.04 Gef. 432.0	55.47 55.50	3.26 3.22	12.94 12.85
<u>XVIII.5.Cu</u>	C ^{b)}	72	rote Verbindung	$C_{20}H_{14}N_4O_4Cu$	Ber. 437.02 Gef. 437.0	54.86 54.50	3.22 3.09	12.79 12.47
<u>XVIII.6.Ni</u>	C ^{b)}	69	rot-violette Nadeln	$C_{18}H_9N_4BrO_2Ni$	Ber. 449.93 Gef. 450.0	47.84 47.34	2.01 1.81	12.40 11.94
<u>XVIII.7.Ni</u>	C ^{b)}	82	violette Nadeln	$C_{22}H_{12}N_4O_2Ni$	Ber. 422.03 Gef. 422.0	62.46 62.23	2.86 3.03	13.24 12.98

<u>XVIII. 8. Ni</u>	^{b)}	53	rot-braune Verbindung	$C_{20}H_{13}N_4BrO_4Ni$	Ber. 509.95 Gef. 510.0	46.92 46.77	2.56 2.52	10.94 10.88
<u>XVIII. 9. Ni</u>	^{b)}	69	rot-braune Nadeln	$C_{24}H_{16}N_4O_4Ni$	Ber. 482.05 Gef. 482.0	59.67 59.95	3.34 3.32	11.60 11.61
<u>XVIII. 10. Ni</u>	^{b)}	76	violette Verbindung	$C_{22}H_{11}N_4BrO_2Ni$	Ber. 499.94 Gef. 500.0	52.64 52.59	2.21 2.21	11.16 10.90
<u>XVII. Cu</u>	s. exp. Teil	28	rote Nadeln	$C_{20}H_{10}N_6O_2Cu$ $C_{20}H_{10}N_6O_2Cu H_2O$	Ber. 429.9 Ber. Gef. 430.0	55.88 53.63 54.87	2.34 2.70 2.91	19.55 18.76 18.78

a) In Äthanol. - b) In Äthanol/Eisessig. - c) In Eisessig. - d) Berechnete Mol.-Massen beziehen sich auf ^{58}Ni , ^{63}Cu , ^{79}Br .

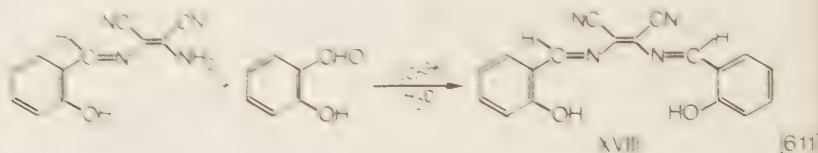
Salicylaldehyd bei Zugabe von Metall(II)ionen nach [6.10]. Analog zur Reaktion des DMD wird ein metallhaltiger, vierzähliger Komplex der Struktur XXII.Mt gebildet (s. Tab. 6.1).



Da die Kondensation des Aldehyds und des Diamins im Gegensatz zur Reaktion des DMD hier gleichzeitig erfolgt, lassen sich keine unsymmetrischen Chelate synthetisieren.

Die in Kap. 6.3.1. diskutierten experimentellen Daten zeigen, daß eine Synthese von N_2O_2 -Chelaten des DMD möglich ist, obwohl die entsprechenden metallfreien Liganden wegen der erwähnten Reaktivitätsbeschränkungen nicht darstellbar sein sollten. Es schien daher sinnvoll zu sein, die Synthese des metallfreien Chelators zu versuchen. Daher wurde in einem orientierenden Experiment untersucht, inwieweit sich eine geeignete Schiffsche Base I (z.B. das 2-Hydroxyderivat I.29) mittels eines Katalysators für eine Reaktion mit Salicylaldehyd aktivieren läßt. Als Katalysator schien Chrom(III)acetat geeignet, da dieses im verwendeten Lösungsmittel nur schwer löslich ist und in einer heterogenen Reaktion umgesetzt werden kann, ohne selber komplexierend zu wirken. In ähnlicher Weise reagieren Chrom(III)ionen bei der optimierten Synthese von metallfreiem Annulen¹⁰⁵⁾. In dieser Arbeit wurde I.29 in Äthanol mit gut gemörsertem Chrom(III)acetat-tetrahydrat und Salicylaldehyd längere Zeit unter Rühren gekocht. Nach der Aufarbeitung ließ sich in geringen Mengen eine gelbe Verbindung isolieren, deren IR-Spektrum eine signifikante Reduzierung der Absorptionsintensitäten der NH_2 - und $(C\equiv N)$ -Valenzschwingung (bei $3400-3100\text{ cm}^{-1}$ bzw. 2210 cm^{-1}) im Vergleich zum Spektrum der Ausgangsverbindung I.29 aufweist. Die Intensität und Lage anderer Banden - z.B. der $(C\equiv N)$ -Schwingung bei 2250 cm^{-1} , der Aromatenschwingungen zwischen 1600 und 1480 bzw. 800 und 700 cm^{-1} und der $(C-O-H)$ -Schwingung bei 1280 cm^{-1} - bleiben erhalten.

Das Massenspektrum des Reaktionsproduktes unterscheidet sich wesentlich von dem des Ausgangsproduktes. So werden der Molionenpeak bei m/e 316 und intensive, charakteristische Fragmente bei m/e 210 ($M^+ - 26$), 196 ($M^+ - 120$) und 120 gefunden (s. Kap. 3.2.3.2.). Demnach läßt sich nachweisen, daß der metallfreie Ligand XVIII nach [6.11] entstanden ist.



Offenbar aktivieren die Chrom(III)ionen als Lewissäuren ("harte" Säure¹⁰⁴) die NH_2 -Gruppe in I.29 in Bezug auf eine Zweitkondensation mit Salicylaldehyd. Zusätzlich wird der orientierende Einfluß der Metallionen von Bedeutung für die Ligandbildung sein.

Obwohl die bei der Reaktion erhaltenen Ausbeuten außerordentlich gering sind, ist die Durchführbarkeit der Synthese des metallfreien Liganden gesichert. Prinzipiell sollten nach dieser Methode nicht nur symmetrisch sondern auch unsymmetrisch aufgebaute Systeme darstellbar sein.

Um die Eigenschaften der neuen Metallchelate XVIII.Mt mit denen von bekannten Chelaten korrelieren zu können, wurden zusätzlich einige Vergleichssubstanzen synthetisiert. Dabei interessierte vor allem der

XXIV

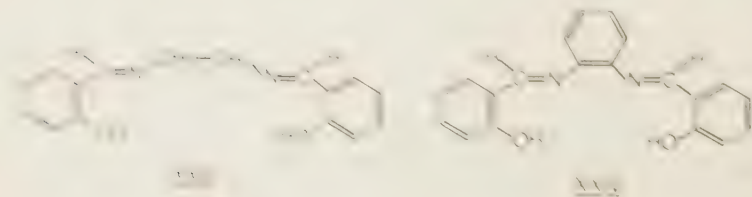
aminobenzol (XXIV) und deren Metallchelate

a) Die Darstellung sowohl der Liganden als

Chelate wurde in dieser Arbeit in einer Eintopfsynthese in

durchgeführt (s. exp. Teil; Literatur s.

Kap. 6.1.1). Dabei fielen die Chelatoren ebenso wie die Chelate ohne Separationen in analysenreiner Form an.



6.3.2. CHARAKTERISIERUNG

6.3.2.1. IR-SPEKTREN UND UV-DATEN

Die charakteristischen IR-Absorptionen der Metallchelate XVIII.Mt sind in Tab. 6.2 aufgeführt. Weiterhin ist in Abb. 6.1 ein Vergleich zwischen XVIII.1.Ni und XXIII.Ni bzw. XXIV.Ni durchgeführt.

Die erfolgreiche Synthese der Komplexe XVIII.Mt aus den entsprechenden Azomethinen I bedingt das Verschwinden der NH_2 - und OH-Valenzschwingungen im Bereich zwischen $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ und der (N-H)-Deformationsschwingung zwischen $1640\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. Weiterhin wird anstelle der beiden (C $\equiv$ N)-Valenzschwingungsbanden in I nur eine Absorption mittlerer Intensität bei 2230 cm^{-1} beobachtet, deren Lage von der Substitution der peripheren Aromaten bzw. vom Zentralion kaum beeinflusst wird.

Die Banden der olefinischen und aromatischen (C-H)-Schwingung werden bei 3060 und 3020 cm^{-1} gefunden.

Die in den Spektren von XVIII.Mt zwischen $1600\text{--}1605\text{ cm}^{-1}$ und für das metallfreie System XVIII bei 1620 cm^{-1} auftretenden Banden sind der (C=N)-Valenzschwingung zuzuordnen. Wegen der Überlagerung dieser Absorption durch die (N-H)-Deformationsschwingung für I läßt sich ein exakter Vergleich der (C=N)-Bande von XVIII.Mt und den Ausgangsverbindungen I nicht durchführen. Da jedoch die Absorptionskante in I immer kleiner als 1640 cm^{-1} ist (s. Tab. 3.3), kann daraus auf eine Konjugation der (C=N)-Gruppierung mit dem Aromaten und dem konjugierten System des Diaminomaleonitrilrestes geschlossen werden, denn die (C=N)-Schwingung aliphatischer Imine wird bei 1670 cm^{-1} , die von aromatischen Iminen (Ar-CH=N-R) bei 1637 cm^{-1} (für R=Alkyl) bzw. bei 1616 cm^{-1} (für R=Aryl) gefunden^{107) 108) 109) 111)}.

Im Bereich $1600\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ tritt ein System von mehreren Banden der aromatischen (C=C)-Schwingung auf. Charakteristisch ist eine - im Vergleich zu den Spektren von I - nach niedrigeren Wellenzahlen verschobene, intensive Bande zwischen $1540\text{--}1505\text{ cm}^{-1}$. Diese Aromatenbande ist weniger abhängig von der Art des Zentralions als vielmehr von der Art des Substituenten am Aromaten. Die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen wird auch beim Übergang von N-(2-Hydroxybenzyliden)-alkylaminen und β -Diketonen zu den den entsprechenden Chelaten¹⁰⁹⁾ gefunden und mit einer Resonanz innerhalb des Chelatringes über das Zentralion (Crossconjugation) erklärt. Eine analoge Bandenverschiebung tritt bei den Vergleichsspektren XXIII.Mt bzw. XXIV.Mt (Abb. 6.1)

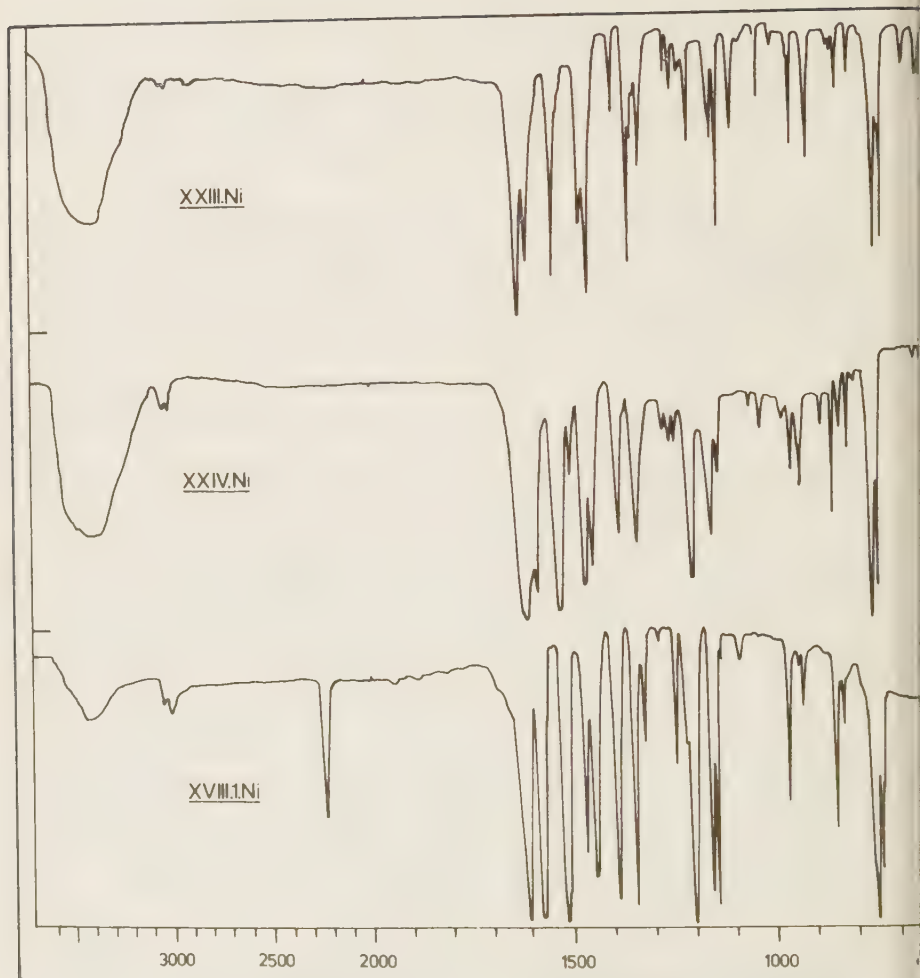


Abb. 6.1 IR-Spektren von XVIII.1.Ni und den Vergleichsubstanzen XXII und XXIV.Ni im Bereich $3600-625\text{ cm}^{-1}$ (in KBr)

auf. Für die in dieser Arbeit dargestellten unsymmetrischen Chelate werden u.U. zwei Banden in diesem Absorptionsbereich gefunden, die eindeutig dem jeweiligen Aromatensystem zugeordnet werden können und so mit als Strukturbeweis anzusehen sind. So ist z.B. für XVIII.7.Ni die Absorption bei 1520 cm^{-1} dem Benzolring, die bei 1540 cm^{-1} dem Naphtalinsystem zuzuordnen.

Tab. 6.2 Charakteristische IR-Absorptionen der Metallkomplexe XVIII.Mt und XXII.Mt im Bereich 4000-625 cm^{-1} (in KBr)

Nr.	Aryl-H CH=N	C $\equiv$ N	C=N C=C	C-N	δ (C=N-C) Aryl-H	sonst	
<u>XVIII.1.Ni</u>	3060 w 3020 w	2220 m	1610 s 1580 s 1520 s 1470 s	1390 s	850 s 830 m	1345 s 1320 m	CONi
<u>XVIII.1.Cu</u>	3060 w 3020 w	2230 m	1610 s 1580 s 1515 s 1470 s	1390 s	855 m 825 m 755 s 745 s 730 m	1340 s 1315 m	COCu
<u>XVIII.1.Co</u>	3060 w 3020 w	2220 m	1610 s 1585 s 1520 s 1460 s	1395 s	855 w 820 w 765 s 755 m 745 m	1335 m 1310 m	COCO
<u>XVIII.2.Ni</u>	3090 w 3010 w	2220 m	1620 s 1580 s 1570 s 1475 s	1395 s	820 s	1295 s 1285 m 2970 w 2940 w 2850 w	CONi OCH ₃
<u>XVIII.2.Cu</u>	3100 w 3020 w	2220 m	1615 s 1575 s 1565 s 1540 s 1470 s	1390 s	820 s	1295 s 1280 s 2980 w 2950 w 2850 w	COCu OCH ₃
<u>XVIII.2.Co</u>	3090 w 3020 w	2220 m	1615 s 1590 s 1570 s 1535 s 1475 m	1390 s	825 s	1295 s 1280 m 2970 w 2950 w 2850 w	COCO
<u>XVIII.3.Ni</u>	3060 w 3020 w	2240 m	1610 s 1580 s 1510 s 1460 s	1395 m	840 m 830 m 765 m	1340 m 1300 w 1070 m	CONi Aryl-Br
<u>XVIII.3.Cu</u>	3060 w 3020 w	2230 m	1605 s 1575 s 1505 s 1455 s	1395 m	845 m 835 m 755 m	1335 m 1300 w 1080 m	COCu Aryl-Br
<u>XVIII.3.Co</u>	3055 w 3020 w	2230 m	1605 s 1580 s 1510 s 1450 s	1390 m	840 m 760 m 750 m	1340 m 1300 w 1070 m	COCO Aryl-Br
<u>XVIII.4.Ni</u>	3060 w 3030 w	2220 m	1615 s 1605 s 1575 s 1540 s 1460 m	1395 s	880 m 865 m 835 s 780 m 750 s	1275 s	CONi

Fortsetzung Tab. 6.2

<u>XVIII.4.Cu</u>	3060 w 3030 w	2220 m	1615 s 1600 s 1580 s 1535 s 1460 m	1395 s	875 m 865 w 845 m 780 w 750 m	1270 s	COCu
<u>XVIII.4.Co</u>	3065 w 3030 w	2220 m	1620 s 1605 s 1570 s 1535 s 1465 s	1390 s	885 w 865 w 845 s 780 m 755 s	1275 s	COCO
<u>XVIII.5.Ni</u>	3060 w 3020 w	2220 m	1620 s 1610 s 1580 s 1560 s 1540 s 1520 s 1470 s	1395 s	855 w 825 m 760 m 740 m	1350 s 1300 s 1280 s 2970 w 2940 w 2850 w	CONi OCH ₃
<u>XVIII.5.Cu</u>	3060 w 3020 w	2220 m	1620 s 1610 s 1580 s 1555 s 1525 s 1515 s 1470 s	1385 m	855 w 820 m 765 m 745 w	1340 m 1300 s 1270 s 2970 w 2950 w 2840 w	COCu OCH ₃
<u>XVIII.6.Ni</u>	3070 w 3020 w	2230 m	1610 s 1570 s 1520 s 1505 s 1470 m 1455 m	1390 m	840 m 830 m 765 m 755 m 750 m	1345 s 1340 s 1070 m	CONi Aryl-Br
<u>XVIII.7.Ni</u>	3080 w 3060 w 3020 w	2220 m	1615 s 1605 s 1570 s 1540 s 1520 s 1470 m 1460 m	1390 s 1380 s	880 m 865 m 835 s 780 m 755 s 740 s	1340 s 1290 s 1275 m	CONi
<u>XVIII.8.Ni</u>	3060 w 3020 w	2220 m	1620 s 1610 s 1580 s 1560 s 1540 s 1510 s 1475 s	1400 m 1390 m	820 s 800 w 755 m	1330 s 1300 s 1275 s 1070 m 2970 w 2950 w 2840 w	CONi Aryl-Br OCH ₃
<u>XVIII.9.Ni</u>	3060 w 3020 w	2220 w	1615 s 1605 s 1580 s 1560 s 1540 s 1475 s 1460 s	1395 s	880 m 865 m 830 s 780 m 750 s	1320 s 1290 s 1270 s 2980 w 2950 w 2840 w	CONi OCH ₃

Fortsetzung Tab. 6.2

<u>XVIII.10.Ni</u>	3080 w	2220 m	1615 s	1375 s	880 w	1340 s ₁	CONi
	3060 w		1605 s		865 w	1285 s ₁	
	3020 w		1575 s		835 s	1070 m	Aryl-Br
			1540 s		780 w		
			1510 s		750 s		
			1460 s		725 w		

Die Absorption bei 1390 cm^{-1} ist - ebenso wie bei den Spektren von I - auf die (C-N)-Schwingung zurückzuführen.

Sehr stark abhängig von der Chelatisierung ist die Absorption der phenolischen (O-H)-Schwingung bei $1280\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ für die Azomethine I bzw. bei 1280 cm^{-1} für das metallfreie System XVIII. Für die Komplexe wird diese Bande um 60 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben und meistens in zwei Absorptionen unterschiedlicher Intensität aufgespalten. Diese Aufspaltung und Verschiebung wurde auch bei N-Aryl- und N-Alkylsalicylaldiminen nachgewiesen^{(106) (108)} und dort per ^{15}N -Markierung der (C-O-Mt)-Schwingung zugeordnet^{(92) (107) (111)}. Die für XVIII.Mt getroffene Zuordnung wird durch die Vergleichsspektren des 1,2-Diaminobenzolderivates XXIV (XXIV: 1280 cm^{-1} ; XXIV.Ni: 1335 cm^{-1}) und des 1,2-Diaminoäthanderivates XXIII (XXIII: 1285 cm^{-1} ; XXIII.Ni: 1350 cm^{-1}) gestützt (s. Abb. 6.1).

Die Kopplung der (O-H)- und (C-O-H)-Schwingungen bedingen eine Linienverbreiterung der im Bereich $1300\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ auftretenden Banden in I. Bei der Überführung in die Metallchelate werden diese Untergrundabsorptionen aufgehoben und die Halbwertsbreite der Banden verringert. Ähnlich starke Effekte durch die Chelatisierung werden im Bereich der (=CH)- und (CH=N-C)-Schwingungen zwischen $1000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Dabei werden die $\delta(\text{CH=N-C})$ -Absorptionen auf 850 cm^{-1} verschoben und die Banden über 900 cm^{-1} sind der (=CH)-Schwingung zuzuordnen. Jedoch läßt sich in diesen Fällen ohne ^{15}N -Markierung bzw. Deuterierung eine endgültige Zuordnung nicht treffen. Bei ^{15}N -Arylsalicylaldiminen konnte nachgewiesen werden, daß die beiden $\delta(\text{CH=N-C})$ -Banden des Liganden bei ca. 920 und 850 cm^{-1} durch die Chelatisierung auf 870 bzw. 830 cm^{-1} erniedrigt werden^{(92) (107) (111)}, was die oben getroffenen Zuordnungen für XVIII.Mt sichert.

Wesentlich zur Diskussion der Struktur der Metallchelate XVIII.Mt sind die Banden der aromatischen (C-H)-Deformationsschwingung zwischen $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. So läßt sich vor allem der Aufbau der unsymmetrischen Komplexe anhand der Bandenmuster in diesem Absorptionsbereich zweifelsfrei festlegen.

Tab. 6.2. IR-Spektren von XV und der NO-Komplexe XV.Ni und XV.Cu sowie des N_2O_2 -Chelates XXII.Cu

Nr.	Aryl-H C=N	O-H	C≡N	C=N C=C	C-N	Aromat	C-O-H C-O-Mt
<u>XV</u>	3060 w 3020 w	3000 - 2500 w	2230 s	1615 s 1595 s 1565 s 1495 m 1480 s 1450 m	1385 s	770 s 755 s	1285 s
<u>XV.Ni</u>	3060 w 3020 w		2230 m	1610 s 1590 s 1535 s 1485 m 1470 s 1450 s	1390 s	770 m 765 s 750 m	1335 s
<u>XV.Cu</u>	3060 w 3020 w		2230 m	1605 s 1590 s 1575 m 1530 s 1485 m 1465 s 1450 s	1385 m	760 s 750 m	1330 m
<u>XXII.Cu</u>	3060 w		2240 m	1615 s 1575 s 1515 s 1500 s	1400 s	765 m 750 m	1350 s 1330 m

Die für die Komplexe XVIII.Mt erhaltenen Zuordnungen werden auch durch die IR-Spektren der dimeren NO-Komplexe XV.Mt (Tab. 6.2.1) bestätigt. So wird eine Verschiebung der Aromatenbande bei 1565 cm^{-1} im Liganden XV zu niedrigeren Wellenzahlen und vor allem eine positive Verschiebung der (C-O-H)-Schwingung von 1285 cm^{-1} in XV auf 1335 bzw. 1340 cm^{-1} in den Chelaten beobachtet. Die wasserstoffverbrückten OH-Schwingungen in XV ($3000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$) werden nach der Komplexierung nicht mehr beobachtet.

Die IR-Daten für die unsymmetrisch aufgebauten Chelate XVIII.Mt lassen sich als Analogie zu den symmetrisch aufgebauten entsprechend substituierten symmetrischen Verbindungen interpretieren.

Die Analogien zwischen den IR-Spektren der Vergleichssubstanzen XXIII.Mt und XXIV.Mt (s. Abb. 6.1) und denen von XV.Mt zu den Daten der N_2O_2 -Chelate XV.Mt und XXII.Mt bewiesen deren Bildung und Struktur.

Die Elektronenspektren der Metallchelate wurden in DMSO vermessen. Im Anschluß an eine Messung wurde der Meßprobe ein Tropfen Äthanolamin zugesetzt und das Spektrum nochmals registriert.

Im Vergleich zum Diaminoäthan- bzw. Diaminobenzolderivat (XXIII.Ni bzw. XXIV.Ni) weisen die Metallchelate XVIII.Mt eine erhebliche bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums auf (110-140 nm), und sie absorbieren mit sehr viel höheren Intensitäten (Tab. 6.3). Im Bereich der Absorptionen der Liganden ($\lambda < 400$ nm) werden dagegen vergleichbare Bandenlagen und Absorptionsintensitäten gefunden. Bei Variation des Zentralions in XVIII.Mt bei gleichem Liganden (z.B. XVIII.1.Ni, Cu, Co) werden für die Liganden ebenfalls gleiche Übergänge festgestellt. Dagegen ergeben sich charakteristische Unterschiede für die Zentralionenbanden (für $\lambda > 400$ nm). Bezogen auf das längstwellige Maximum läßt sich eine Reihenfolge der Wellenlängen nach $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ feststellen, wobei diese um 20-30 nm differieren. Diese Reihenfolge wird für alle Chelate XVIII.Mt gefunden.

Bei Variation des Liganden zeigen die Naphthalinderivate XVIII.4.Mt eine ausgeprägte bathochrome Verschiebung. Diese beträgt z.B. im Vergleich zu den Methoxyderivaten XVIII.2.Mt ca. 60 nm.

In Kap. 6.3.1. (S. 151) wurde bereits erwähnt, daß eine Zugabe von Äthanolamin zu Lösungen der Komplexe XVIII.Mt in DMSO eine erhebliche Steigerung der Löslichkeit, aber auch eine drastische Änderung der Lösungsfarbe hervorruft. Die blau bzw. rot gefärbten Lösungen neben dann eine gelbe Färbung an. In den Elektronenspektren bewirkt der Zusatz von einem Tropfen Äthanolamin eine starke hypsochrome Verschiebung (s. Abb. 6.2). Die Elektronenspektren z.B. von XVIII.1.Ni, Co, Cu sind nach Äthanolaminzusatz fast gleich (Tab. 6.3). Es muß daher angenommen werden, daß die Chelate durch Austausch des Zentralions zerstört werden. Ein ähnlicher Effekt wird für die DMSO-Lösungen von XXIII.Ni und XXIV.Ni nicht beobachtet.

Tab. 6.3 Elektronenspektren der Verbindungen XVIII.Mt sowie der Vergleichssubstanzen XXIII.Ni und XXIV.Ni in DMSO (λ in nm (lg s); [nach Zugabe von Äthanolamin: λ (nm)]

<u>XVIII.1.Ni</u>		<u>XVIII.1.Co</u>		<u>XVIII.1.Cu</u>	
589 (4.09)	[490]	570 (4.19)	[488]	547 (4.18)	[479]
525 (4.09)	[461]	455 (3.98s)	[461]	498 (4.15)	[467]
436 (4.08)	[365s]	373 (4.36)	[360s]	384 (4.42)	[338]
376 (4.25)	[315]	313 (4.28)	[316]	372 (4.40)	[284]
354 (4.21s)	[263]	261 (4.34)	[261]	315 (4.23)	[262]
303 (4.29)				284 (4.08s)	
259 (4.52)				258 (4.36)	
<u>XVIII.2.Ni</u>		<u>XVIII.2.Co</u>		<u>XVIII.2.Cu</u>	
565		548 (4.40)	[487]	525 (4.41)	[484]
495		463 (4.20)	[459]	432 (4.27)	[454]
462		418 (4.13)	[349]	351 (4.55)	[351]
335		348 (4.46)		278 (4.22)	[310]
291		295 (4.11)			[276]
<u>XVIII.3.Ni</u>		<u>XVIII.3.Co</u>		<u>XVIII.3.Cu</u>	
604 (4.29)	[494]	580 (4.20)	[492]	561 (4.14)	[490]
526 (4.12)	[464]	463 (3.97s)	[468]	505 (4.14)	[472]
397 (4.30)	[365s]	370 (4.32)	[360s]	386 (4.33)	[397]
379 (4.29)	[323]	310 (4.20s)	[320s]	369 (4.33)	[339]
355 (4.32)	[267]	276 (4.46)	[263]	316 (4.13s)	
309 (4.15s)				300 (4.24s)	
271 (4.42)				271 (4.46)	
<u>XVIII.4.Co</u>		<u>XVIII.4.Cu</u>		<u>XVIII.5.Ni</u>	
610 (4.48)	[521]	583		578 (3.92s)	[495]
462 (3.96s)	[485]	470		512 (4.28s)	[462]
426 (4.16s)	[365]	393		466 (4.38)	[323]
403 (4.24)	[259]	352		368 (4.18)	[294]
335 (4.19)		275s		352 (4.20)	[260]
				325 (4.23)	
				305 (4.31)	
				254 (4.51)	

Fortsetzung Tab. 6.3

<u>XVIII.5.Cu</u>		<u>XVIII.6.Ni</u>		<u>XVIII.7.Ni</u>	
3 (4.30)	[484]	600 (4.22)	[493]	607 (3.98s)	[513]
8 (4.34)	[460]	524 (4.10)	[462]	539 (4.29)	[481]
1 (4.23)	[341]	395 (4.27)	[322]	451 (4.15)	[369s]
6 (4.31)	[306]	378 (4.27)	[266]	387 (4.23)	[328]
		355 (4.26)		350 (4.11)	[270]
		302 (4.21)		316 (4.17)	
		263 (4.42)		267 (4.74)	
<u>XVIII.8.Ni</u>		<u>XVIII.9.Ni</u>		<u>XVIII.10.Ni</u>	
2 (4.16)	[494]	531 (4.32)	[495]	605 (4.29)	[513]
8 (4.24s)	[461]	472 (4.23)	[467]	560 (4.27)	[480]
1 (4.29)	[322]	388 (4.09s)	[367s]	508 (4.17s)	[369s]
5 (4.25s)	[293s]	365 (4.18)	[330]	414 (4.17s)	[327]
0 (4.13s)	[261]	305 (4.14)	[258]	391 (4.25)	[273]
1 (4.22)		257 (4.64)		346 (4.15)	
3 (4.16)				318 (4.14)	
5 (4.26)					
<u>XXIII.Ni</u>		<u>XXIV.Ni</u>			
3 (3.45s)		475 (3.95)			
7 (3.83)		377 (4.45)			
4 (3.95)		310 (4.25)			
6 (4.70)		290 (4.26)			
		260 (4.38)			



Abb. 6.2 UV-Spektrum von XVIII.1.Ni in DMSO (.....) und mit Zusatz von Äthanolamin (—)

6.3.2.2. MASSENSPEKTREN

An einigen ausgewählten Beispielen sollen die Fragmentierungsmechanismen der symmetrischen und unsymmetrischen Komplexe XVIII.Mt untersucht werden. Neben den allgemein gültigen Abbauwegen ist von Interesse, ob die Chelate mit gleichen Liganden aber unterschiedlichen Zentralionen unter den Bedingungen der Massenspektroskopie unterschiedliche Stabilitäten bzw. Fragmentierungsmuster zeigen. Zusätzlich ist der Aspekt der Erhaltung des metallhaltigen Grundsystems durch Abbau von peripheren Gruppen bei den Komplexen zu diskutieren.

Zunächst sollen die Fragmentierungsmuster der Grundsysteme XVIII.Mt (Mt=Ni,Cu,Co) untersucht werden. Die metallhaltigen Fragmentionen sind aufgrund ihrer Isotopenverteilung leicht zu identifizieren. Für das Kobaltderivat - Co ist Monoisotop - lassen sich die metallhaltigen Fragmente durch Vergleich mit den entsprechenden Ni-haltigen Spezies erkennen.

In Abb. 6.3 sind die Massenspektren von XVIII.Mt gegenübergestellt. Für die metallhaltigen Fragmente wird eine - den jeweiligen Isotopen - entsprechende Verteilung gefunden. Die angegebenen Massenzahlen sind bezogen auf ^{58}Ni , ^{59}Co und ^{63}Cu .

Die hohe Stabilität der Komplexe bedingt die Ausbildung sehr intensiver Molekülionen- und gut identifizierbarer M^{2+} -Ionenpeaks. Aus dem Spektrenvergleich in Abb. 6.3 geht deutlich hervor, daß die Ni- und Co-Chelate analog fragmentieren, während für XVIII.1.Cu ein anderer Abbauweg eingehalten wird. Daher sollen zunächst die Daten für die Ni- und Co-Komplexe diskutiert werden.

XVIII.1.Ni, XVIII.1.Co

Für diese Chelate ist die Tendenz der Erhaltung des metallhaltigen, konjugierten Ringsystems bzw. der Ausbildung metallhaltiger Fragmente stark ausgeprägt. Damit begründet sich auch die Abspaltung kleiner Fragmente aus den M^+ -Ionen. Eine Eliminierung des Zentralions aus dem Molpeak wird nicht beobachtet. Die relativ intensiven Peaks für Co^+ und Ni^+ (m/e 58, 59 und 60) entstammen dem Abbau metallhaltiger Fragmente.

Für XVIII.1.Ni wird - ausgehend vom Molekülion mit m/e 372 - eine sukzessive Abspaltung der peripheren Nitrilgruppen über M^+-CN (m/e 116) und M^+-2CN (m/e 320) gefunden, der eine Fragmentierung des Zentralions zu m/e 262 folgt (s. [6.12] und Abb. 6.3).

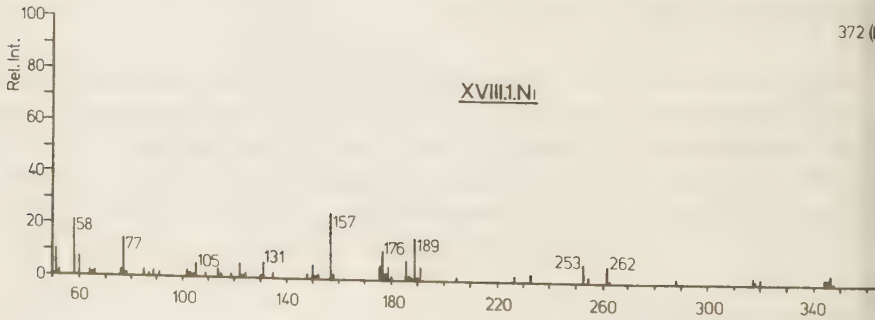
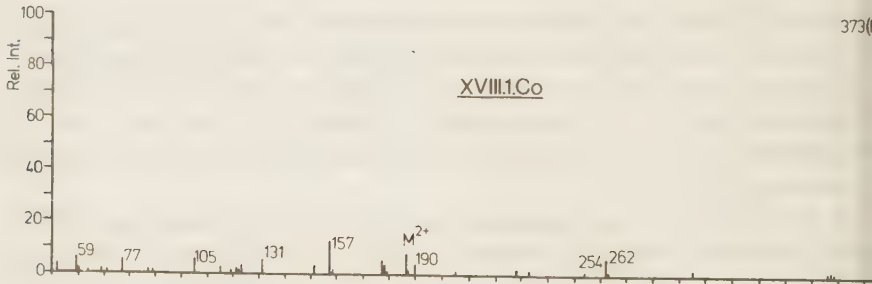
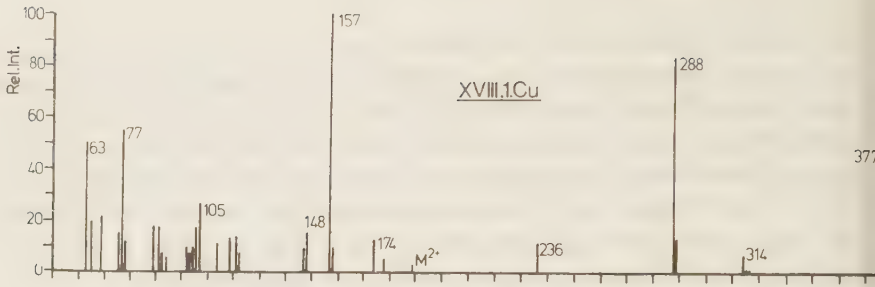


Abb. 6.3 Massenspektren der Metallchelate XVIII.1.Ni, Co und

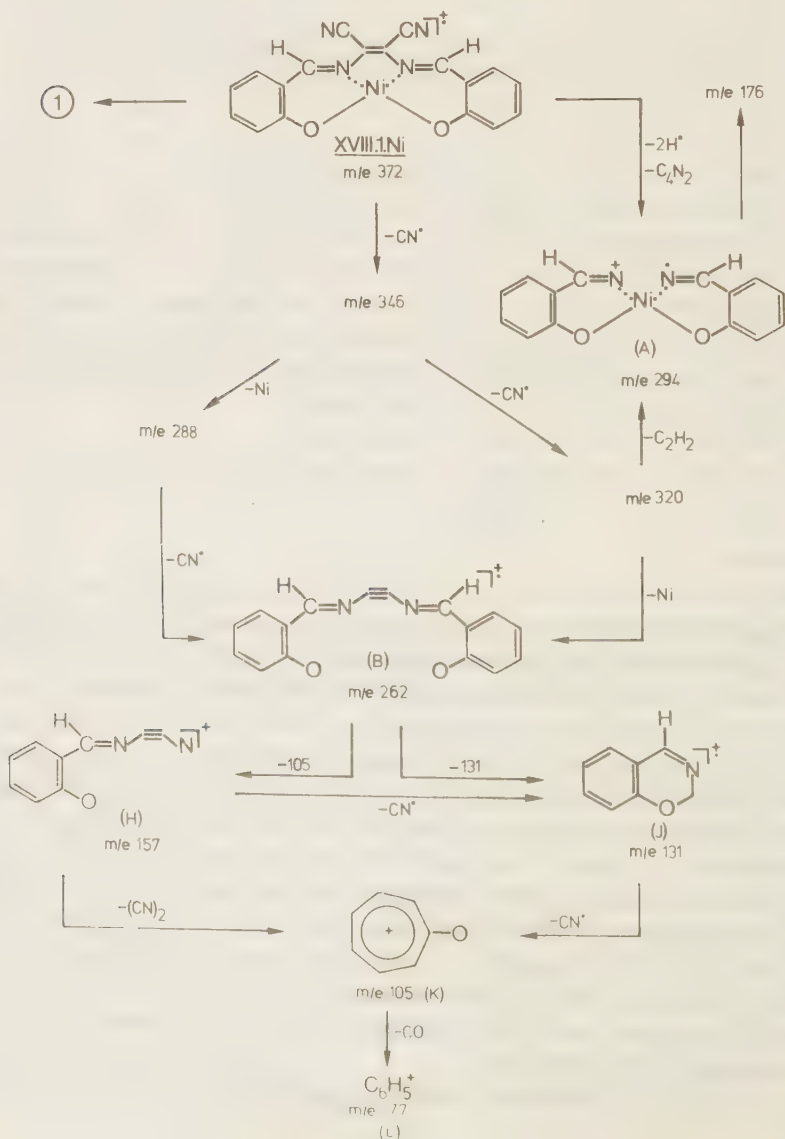
Dieses metallfreie System wird außerdem durch die Fragmentierungsfolge $M^+-CN-Ni-CN \rightarrow m/e\ 262$ über $m/e\ 288$ gebildet. Die Stabilität des entstehenden metallfreien, konjugierten - oder möglicherweise nach Umlagerung - aromatischen Systems gibt Anlaß für das Auftreten eines F^{2+} -Peaks bei $m/e\ 131$, der durch den entsprechenden ^{13}C -Peak bei $m/e\ 131.5$ identifizierbar ist. Die relativ hohe Intensität von $m/e\ 131$ zeigt weiterhin die Entstehung von C_8H_5NO aus $m/e\ 262$ durch Fragmentierung der zentralen (C=C)-Brücke an. Aus $m/e\ 131$ wird durch anschließende CN-Eliminierung $m/e\ 105$ gebildet, welches unter CO-Abspaltung zu $C_6H_5^+$ ($m/e\ 77$) übergeht. Aus $m/e\ 262$ entsteht weiterhin $C_9H_5N_2O$ ($m/e\ 157$), welches ebenfalls über $m/e\ 131$ und $m/e\ 105$ zu C_6H_5 abgebaut werden kann. Ein zweiter, konkurrierender Fragmentierungsweg gibt Aufschluß über die Entstehung der metallhaltigen Spezies. Dazu wird aus dem M^+ -Ion C_7H_5NO abgespalten zu $m/e\ 253$. Daraus folgen durch Fragmentierung des Diaminomaleonitrilrestes die Peaks bei $m/e\ 227$ ($C_{10}H_5N_2ONi$), 189 (C_8H_5NONi) und 163 (C_7H_5ONi). Die metallhaltigen Schlüsselbruchstücke $m/e\ 177$ und 176 werden ebenfalls durch Abbau des DMD-Restes aus $m/e\ 253$ bzw. 227 erhalten. Das Fragment bei $m/e\ 176$ kann durch Abspaltung von C_7H_4NO aus $m/e\ 294$ entstehen, das seinerseits durch Acetylenabspaltung aus $m/e\ 320$ resultiert. Wie aus Abb. 6.3 hervorgeht, fragmentiert XVIII.1.Co völlig analg.

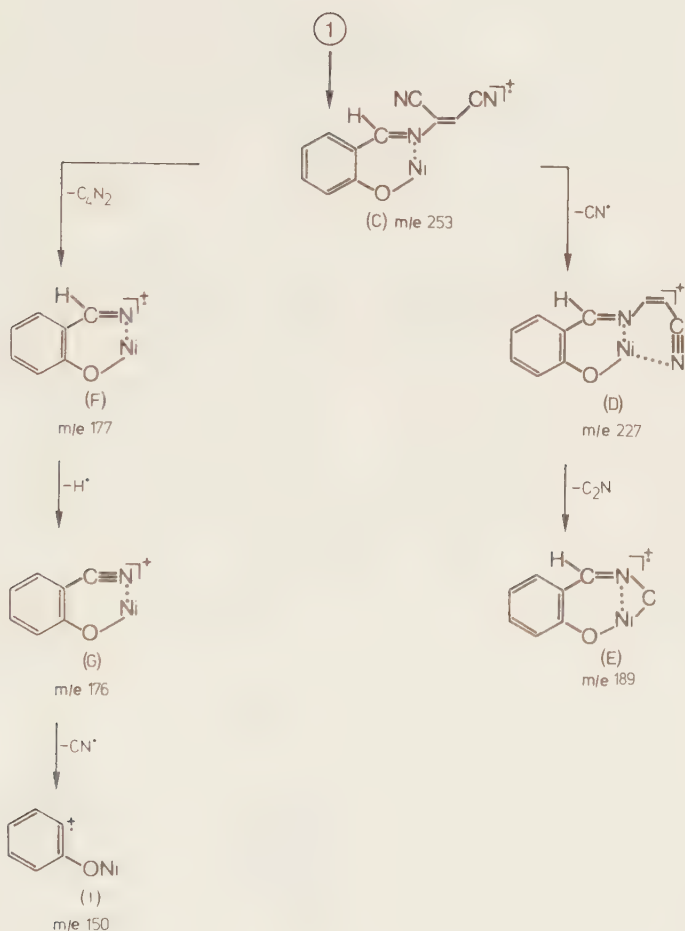
XVIII.1.Cu

Wesentliche Unterschiede zum Fragmentierungsverhalten des Ni- bzw. Co-Komplexes werden für XVIII.1.Cu gefunden. Während für XVIII.1.Ni und Co die Intensität der Fragmentionen <25% beträgt, treten nunmehr sehr viel intensivere Fragmente auf, so daß das M^+ -Ion nicht mehr Basispeak ist. Die Abspaltung kleinerer Fragmente unter Erhaltung des konjugierten Systems wird nicht mehr beobachtet, denn die Isotopenverteilung wird ausschließlich für den Molpeak gefunden. Der bestimmende Fragmentierungsschritt besteht in der direkten Abspaltung des Zentralions aus dem M^+ -Ion unter Bildung des metallfreien Liganden ($m/e\ 314$), aus dem per CN-Eliminierung $m/e\ 288$ gebildet wird. Dieses kann anschließend über $m/e\ 236$ oder durch Bruch der zentralen Brücke über $m/e\ 157$ (100%) abgebaut werden nach [6.13]. Das Bruchstück bei $m/e\ 157$ enthält - die in der Sequenz M-Cu-CN nicht abgebaute - Nitrilgruppe, entstammt somit einer anderen Fragmentierungsfolge als $m/e\ 157$ aus XVIII.1.Ni bzw. Co.

Der wesentliche Unterschied zwischen den Komplexen mit gleichem Li-

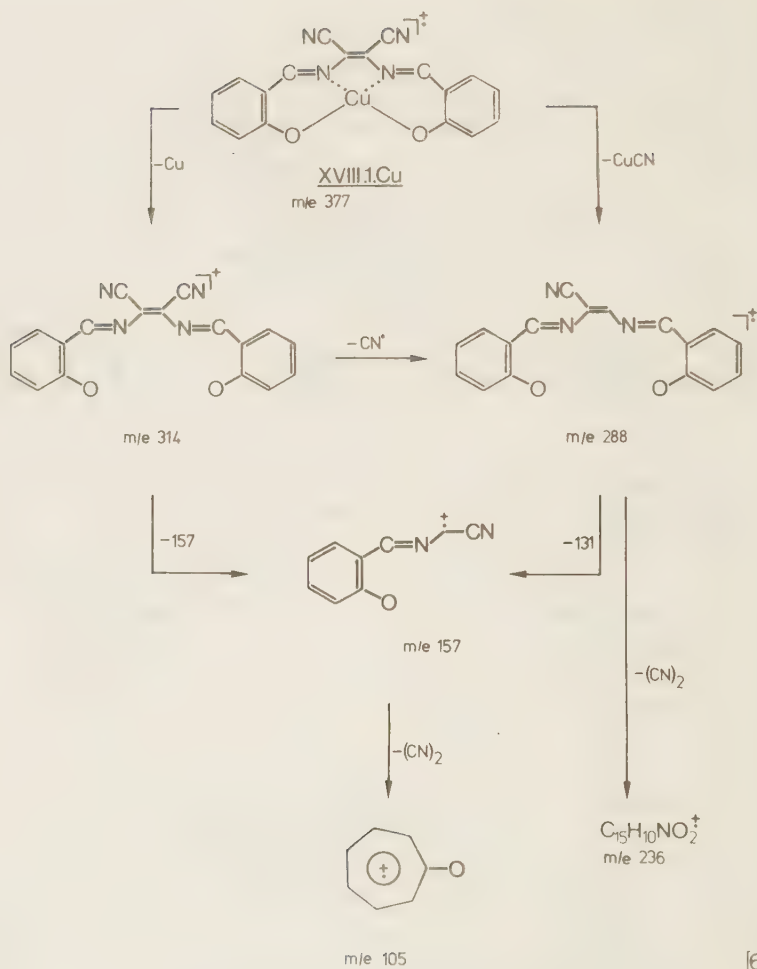
gand jedoch unterschiedlichen Zentralionen besteht in der leichten Abspaltbarkeit des Cu-Ions, so daß metallhaltige Fragmente nicht mehr gebildet werden können. Offensichtlich ist für das Cu-Chelat die Bildung bzw. Abspaltung von CuCN gegenüber einer (M-NiCN)- bzw. (M-CoCN)-Eliminierung stark begünstigt. Dies dürfte mit den unterschiedlichen Redoxpotentialen zu erklären sein.





[6.12]

Die Spektren der Salenkomplexe XXIII.1.Mt (Mt:Cu, Co, Ni)^{112) 113)} zeigen einige gravierende Unterschiede zu den Daten der hier diskutierten Komplexe. Für die Diaminoäthanderivate ordnen sich die Cu-Chelate im wesentlichen in das Fragmentierungsverhalten der Ni- und Co-Komplexe ein. Dies unterstützt die Annahme, daß die Bildung der günstigen Abgangsgruppe CuCN den Abbau von XVIII.1.Cu bestimmt. Die Unterschiede zwischen den Salenkomplexen und XVIII.1.Mt ist vorrangig auf den unterschiedlichen Aufbau der (C-C)-Brücke zurückzu-



[613]

führen. Während für XXIII.Mt die Spaltung der (CH_2-CH_2) -Brücke unter Bildung eines charakteristischen metallhaltigen Fragmentes einer der wesentlichen Abbauewege darstellt ($C_8H_7NOMt:Co \ 5.1\%$; $Ni \ 26.6\%$; $Cu \ 52.7\%$), werden andere Ionen für XVIII.1.Mt nicht gefunden. Die Konjugation der $(C=C)$ -Brücke mit den Aromaten bedingt eine zusätzliche Stabilisierung des Liganden.

Die diskutierten Fragmentierungsmechanismen lassen sich auf die übrigen Chelate übertragen. So verläuft der massenspektroskopische Abbau

Tab. 6.4 Massenspektren der Chelate XVIII.2.Mt, XVIII.3.Mt und XVIII.4.Mt (m/e(%B))

	<u>XVIII.2.Mt</u>		<u>XVIII.3.Mt</u>		<u>XVIII.4.Mt</u>	
	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co
M^+	492 (100)	493 (100)	528 (30)	529 (32)	472 (100)	473 (100)
M^{2+}	246 (11)	246.5 (8)	264 (8)	264.5 (4)	236 (9)	236.5 (1.5)
M-CN	466 (<1)	467 (<1)	502 (<5)	503 (1)	446 (<1)	447 (<1)
M-2CN	440 (<1)	441 (<1)	476 (<5)	477 (<1)	420 (<1)	421 (<1)
A ^{a)}	414 (<1)	415 (<1)	450 (<5)	451 (2)	394 (<1)	395 (3)
B	382 (<1)	382 (<1)	418 (<5)	418 (3)	362 (<1)	362 (1)
C	313 (3)	314 (<1)	331 (<5)	332 (1)	303 (5)	304 (2)
D	287 (<1)	288 (<1)	305 (<5)	306 (6)	277 (2)	278 (3)
E	249 (3)	250 (2)	267 (8)	268 (11)	239 (3)	240 (4)
F	237 (7)	238 (9)	255 (<5)	256 (13)	227 (10)	228 (9)
G	236 (4)	237 (10)	254 (<5)	255 (20)	226 (6)	227 (16)
H	217 (30)	217 (25)	235 (10)	235 (37)	207 (10)	207 (16)
I	210 (9)	211 (<1)	228 (9)	229 (25)	200 (4)	201 (10)
J	191 (3)	191 (10)	209 (<5)	209 (4)	181 (2)	181 (5)
K	165 (40)	165 (12)	183 (9)	183 (7)	155 (1)	155 (2)
L	137 (9)	137 (6)	155 (<5)	155 (18)	127 (15)	127 (20)

a) Die Buchstabenbezeichnung bezieht sich auf analoge Strukturen zu [6.12]

der Naphthalinderivate XVIII.4.Mt analog (s. Tab. 6.4), was gleichzeitig die für XVIII.1.Mt getroffenen Zuordnungen stützt.

Die bromhaltigen Derivate XVIII.3.Mt zeigen konkurrierende Mechanismen. Überwiegend werden analoge Zerfälle zu [6.12] unter Bildung der bromhaltigen Fragmentionen (identifizierbar durch die Isotopenverteilung des Broms) gefunden. Zusätzlich läßt sich eine stark untergeordnete periphere Abspaltung von Brom nachweisen.

Sehr viel deutlicher als bei den Bromderivaten wird die Tendenz zur Erhaltung des metallierten Grundsystems bei XVIII.2.Mt. Hier werden die fragmentierungsgünstigen Methoxygruppen bevorzugt abgespalten. Daher werden für XVIII.2.Ni Fragmentierungssequenzen nach M^+-CH_3-CO (m/e 449 (46.3%) und $449-CH_3-CO$ (m/e 406 (15%)) gefunden. Außerdem sind die Bruchstücke M^+-CH_2O und M^+-CHO nachzuweisen. Dagegen treten CN- und $(CN)_2$ -Eliminierungen nicht mehr auf. Vergleichbar mit dem Fragmentierungsverhalten von XVIII.1.Mt ist die Bildung von metall-

haltigen Fragmentationen. Deren bevorzugte Bildung ist dadurch gekennzeichnet, daß diese Bruchstücke noch die - ansonsten fragmentierungsgünstigen - Methoxygruppen tragen.

Die unterschiedlichen Spaltungsmechanismen in Abhängigkeit vom Zentralion werden bei XVIII.3.Mt besonders deutlich, denn für das Kupferchelat wird wiederum eine intensive CuCN-Eliminierung beobachtet. Während für das Molekülion eine Isotopenverteilung für zwei Brom- und ein Kupferatom beobachtet wird, zeigt die Verteilung für M-CuCN (m/e 446) nur noch zwei Bromreste an, was die für XVIII.1.Cu getroffenen Zuordnungen unterstützt (s. Abb. 6.4)

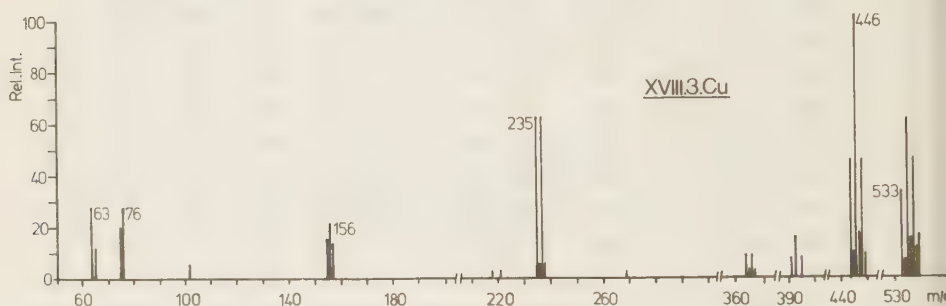


Abb. 6.4 Massenspektrum des XVIII.3.Cu

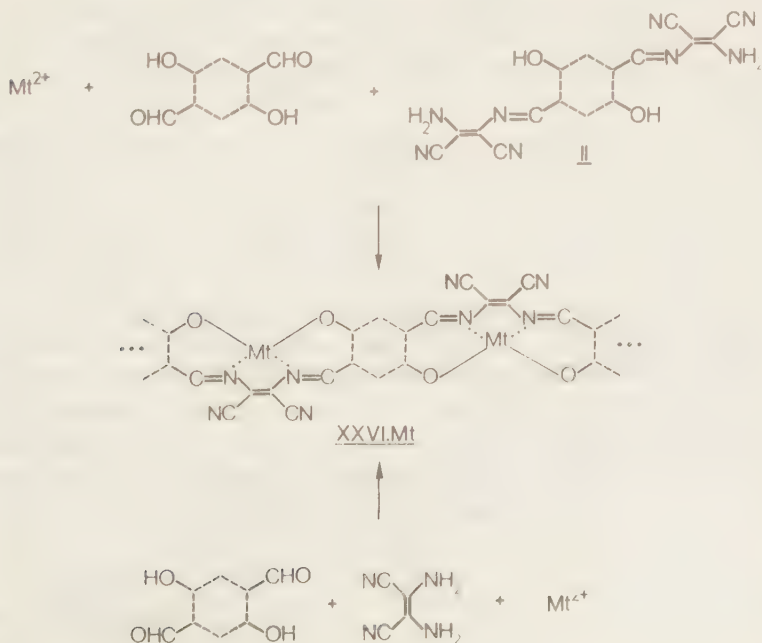
Die diskutierten Fragmentierungsmechanismen für die symmetrischen Chelate lassen sich auf die Abbauwege der unsymmetrisch aufgebauten Komplexe direkt übertragen. Deren Massenspektren sind als Summenspektren der entsprechenden symmetrischen Chelate zu interpretieren. Somit kann aus diesen die unterschiedliche Substitution unmittelbar erschlossen werden.

6.4. POLYMERE N_2O_2 -CHELATE UND BIMERE MODELLVERBINDUNGEN

Polymere Schiffsche Basen aus DMD als Diaminkomponente sind wegen der diskutierten Reaktivitätsbeschränkungen (s. Kap. 3.1.) bisher nicht dargestellt worden. Mit Hilfe der zur Darstellung der mono-cyclischen Chelate XVIII.Mt gewonnenen Synthesemethoden sollte exemplarisch nachgeprüft werden, ob Polykondensationsreaktionen zu makromolekularen Verbindungen der Struktur XXVI.Mt durchgeführt werden können.

Demnach lassen sich die Polymeren prinzipiell auf verschiedenen Wegen nach [6,14] synthetisieren. Entweder wird - analog zu Weg C in [6.5] - eine Schiffsche Base II mit einem Dihydroxydialdehyd bei Gegenwart eines Metallsalzes umgesetzt, oder der Dialdehyd wird mit DMD und Metallsalz zur Reaktion gebracht (Weg A in [6.5]). Die Durchführung nach dem letztgenannten Weg ist wegen der zu erwartenden Konkurrenzreaktionen wenig praktikabel (s. Kap. 6.3.1.). Als präparativ sinnvollste Methode erwies sich auch hier durch Kombination der beiden Wege eine Eintopfsynthese analog Weg E zur Synthese der mono-cyclischen Chelate XVIII.Mt.

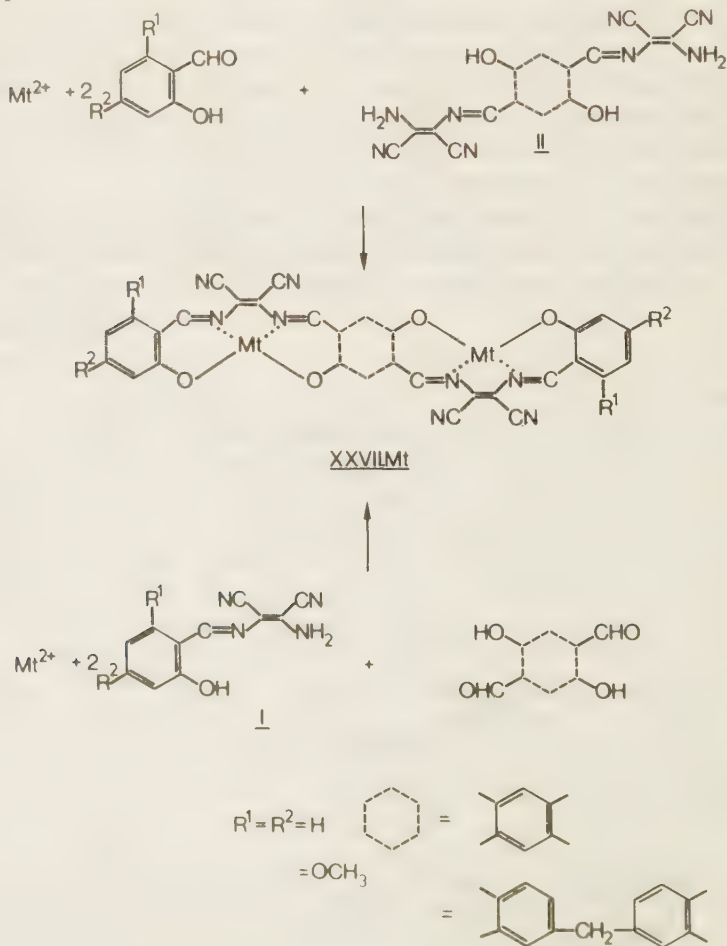
Dazu wurde z.B. 5,5'-Methylen-bis-salicylaldehyd in Eisessig gelöst und mit DMD unter Säurekatalyse kondensiert. Anschließend wurde nochmals Dialdehyd und Metallsalz zugegeben und längere Zeit zum Sieden



erhitzt. Das dunkelgefärbte Polymere wurde durch Extraktion mit Wasser, Äthanol und Aceton gereinigt. Wegen der Schwerlöslichkeit und wegen des geringen Dampfdrucks der Verbindungen ist eine Molekulargewichtsbestimmung und damit eine Aussage über den Kondensationsgrad nicht zu treffen.

Als Modellverbindungen für die Polymeren sind - neben den monocyclischen Chelaten XVIII.Mt - bicyclische Komplexe der Struktur XXVII von Interesse.

Diese können entweder durch Umsetzung von geeigneten Schiffischen Basen I mit einem Dihydroxydialdehyd oder durch Reaktion von Azomethinen II mit einem o-Hydroxyaldehyd nach [6.15] dargestellt werden. Eine Eintopfsynthese ist nicht möglich, da u.U. verschiedene Reaktionsprodukte entstehen können.



Tab. 6.5 IR-Daten der Verbindungen XXVII.Mt und XXVI.Mt in KBr

Nr.	C≡N	C=N C=C	Aryl-H	C-N	C-O-Mt	sonst
<u>XXVI.1.Ni</u>	2220 m	1625 m 1575 s 1520 s 1470 s	830 m	1390 w 1360 m	1335 m 1320 w	1655 w 3400 - 3100 w } CHO NH ₂
<u>XXVII.1.Ni</u>	2230 m	1615 m 1575 s 1555 s 1520 s 1470 m 1455 m	885 m 860 m 770 m 745 w	1380 s	1350 m 1315 m	
<u>XVII.1.Cu</u>	2230 m	1615 m 1575 s (breit) 1520 s 1470 m 1450 m	880 w 830 w 765 m 755 m	1380 s	1340 m 1315 m	
<u>XXVII.2.Ni</u>	2230 m	1620 m 1580 s 1520 s 1460 m	830 m 760 m	1375 m	1345 m 1320 m	
<u>XXVII.3.Ni</u>	2230 m	1625 s 1565 s 1540 s	875 w 830 w 795 w 755 w	1395 m 1375 s	1340 m 1310 m	2980 w 2950 w 2850 w } OCH ₃

Für die IR-Spektren (Tab. 6.5) der bicyclischen Modellverbindungen sowie der Polymeren gelten die für XVIII.Mt getroffenen Bandenzuordnungen (s. Kap. 6.3.2.1.). Zur Strukturermittlung sind speziell die Aromatenschwingungen im Bereich $900-700\text{ cm}^{-1}$ wesentlich, die Informationen über die Substitutionsmuster der Aromaten liefern. Die IR-Daten bestätigen neben den Analysenwerten (s. exp. Teil) die angegebenen Strukturen. Die IR-Spektren zeigen noch - allerdings nur sehr wenig intensive - Absorptionen der sonst intensitätsstarken Carbonyl- und Aminschnwingungen, die auf entsprechende Endgruppen hinweisen. Aus der geringen Intensität kann auf einen relativ hohen Kondensationsgrad geschlossen werden. Ähnliche Verhältnisse wurden auch bei Polychelaten aus Dihydroxyterephthalaldehyd und aromatischen und aliphatischen Aminen gefunden⁸³⁾.

7. DI- UND TETRACYANPYRAZINE

7.1. SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN

Die Reaktion von 1,2-Diketonen mit DMD führt in Analogie zur Bildung von Chinoxalinen aus 1,2-Diketonen und 1,2-Diaminobenzol zu in 5,6-Stellung substituierten oder anellierten 2,3-Dicyanpyrazinen XXV nach [7.1] (s. auch [2.8] in Kap. 2.1.2.). Bei Verwendung von Tetraketonen lassen sich Tetracyanpyrazine darstellen, wie in der insbesondere diesem Kapitel zugrunde liegenden Diplomarbeit⁵⁾ nachgewiesen wurde.

Die Kondensationsreaktionen laufen als Addition des Nucleophils DMD an die Carbonylgruppe mit anschließender Wasserabspaltung ab. Carbonyle mit höherer Lewisazidität an den C-Atomen der Carbonylgruppe lassen sich in Äthanol (z.B. Biacetyl) bzw. in Äthanol/Eisessig (z.B. Benzil) umsetzen. Weniger reaktive Ketone (z.B. Acenaphthenchinon) müssen in Eisessig umgesetzt werden. Weiterhin ist die Nucleophilie der Aminogruppen im DMD im Vergleich zum 1,2-Diaminobenzol herabgesetzt. So reagiert 1,8-Phenanthrolin-9,10-chinon in Äthanol nur mit 1,2-Diaminobenzol, nicht aber mit DMD. Dies läßt sich erst in einer säurekatalysierten Reaktion ermöglichen.

Die Synthese und Charakterisierung der Verbindungen XXV.1-3, 6-9 und XXV.12 wurde in der bereits erwähnten Diplomarbeit durchgeführt. Sie sind in [7.1] nochmals erwähnt, um eine bessere Übersicht über die bei der Diskussion der Massenspektren verwendeten Verbindungen zu erhalten (s. Kap. 7.2.2.).

In Ergänzung zu den bereits durchgeführten Arbeiten wurde DMD noch mit einigen anderen Carbonylverbindungen (s. Tab. 7.1) zu XXV.4, XXV.5, XXV.10, XXV.11 und XXV.13 umgesetzt.

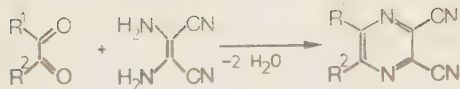
Während DMD mit Isatin an der Carbonylgruppe in 3-Stellung zu einem Azomethin (32 in [2.8]) reagiert, konnte mit N-Acetylisatin eine Kondensation mit beiden Ketogruppen zu XXV.10 erhalten werden. Demnach wird durch den (-M)-Effekt der Acetylgruppe die Reaktivität der Carbonylgruppe in 2-Stellung des Isatins für eine Kondensationsreaktion mit DMD erhöht.

Von Interesse ist die Reaktion von DMD mit solchen Ketoaldehyden bzw. Diketonen, deren Carbonylgruppe teilweise geschützt sind. Damit könnten auch solche Verbindungen umgesetzt werden, die als freie Dicarbonylverbindungen instabil sind. Aus ω -(Hydroxyimino)-acetophenon und α -(Hydroxyimino)propiophenon wurden mit DMD in

Tab. 7.1 Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und analytische Daten zur Synthese der Verbindungen XXV

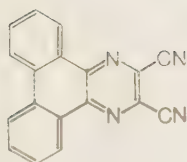
Nr.	Eingesetzte Carbonyl- verbindung	Reaktionsbedin- gungen	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summen- formel	Mol.- Masse	C	H	N	
Name von XXV	Methode	Temp. (°C)	Zeit (h)					Analyse		
XXV. 4	1-Phenyl-1,2-äthan- dion	A	80	72	166 ^{a)e)} 167 ^{b)}	$C_{12}H_6N_4$	Ber. 206.0592 Gef. 206.0598	69.90 69.53	2.93 3.02	27.17 26.84
	2,3-Dicyan-5-phenyl- pyrazin									
XXV. 5	1-Phenyl-1,2-propan- dion	A/C	80/80	71/65	129 ^{a)e)} 133 ^{b)}	$C_{13}H_8N_4$	Ber. 220.0748 Gef. 220.0749	70.89 70.44	3.66 3.56	25.45 25.38
	2,3-Dicyan-5-methyl-6- phenylpyrazin									
XXV. 10	N-Acetylisatin	B	130	62	232 ^{d)f)}	$C_{14}H_8N_5O$	Ber. 261.0650 Gef. 261.0623	64.37 64.01	2.07 2.41	26.81 26.31
	5-Acetyl-2,3-dicyan-5H- pyrazino[2,3-b]indol									
XXV. 11	Alloxan	s.exp.	110	40	s.exp. Teil ^{c)}	$C_8H_4N_6O_2$	Ber. 214.0240 Gef. 214.0224	44.87 44.28	0.94 1.10	39.24 38.98
	6,7-Dicyan-2,4-dihydroxy- pteridin									
XXV. 13	4,4'-Oxydibenzil	B	130	65	204 ^{b)g)}	$C_{36}H_{18}N_8O$	Ber. 578.1674 Gef. 578.1654	74.73 74.35	3.14 3.34	19.37 19.02
	Bis[4-(5,6-dicyan-3- phenyl-2-pyrazinyl)- phenyl]äther									

a) Farblose Nadeln. - b) Gelbe Verbindung. - c) Farblose Verbindung. - d) Rote Verbindung. - e) Aus wässr. Äthanol. - f) Zersetzung.
g) Aus Eisessig.

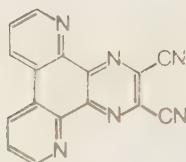


XXV

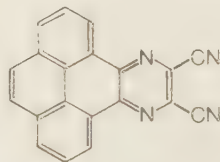
	R ¹	R ²
<u>XXV.1</u>	H	H
<u>XXV.2</u>	CH ₃	CH ₃
<u>XXV.3</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
<u>XXV.4</u>	C ₆ H ₅	H
<u>XXV.5</u>	C ₆ H ₅	CH ₃



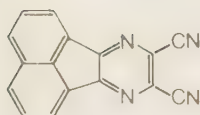
XXV.6



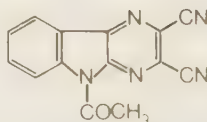
XXV.7



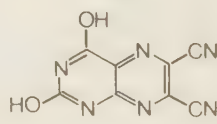
XXV.8



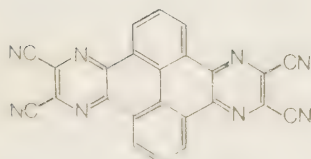
XXV.9



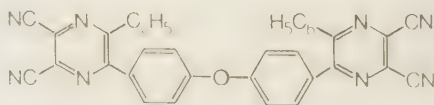
XXV.10



XXV.11



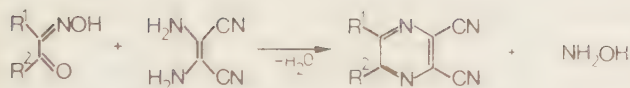
XXV.12



XXV.13

[7.1]

Essigsäure die Verbindungen XXV.4 und XXV.5 synthetisiert. Bei der Reaktion bilden sich in essigsaurer Lösung offenbar zunächst die Dicarboxylverbindungen, die dann mit DMD kondensieren (s. [7.2]).

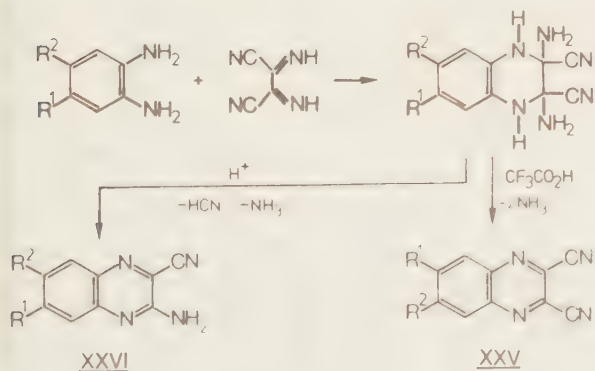


XXV

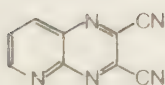
	R ¹	R ²	
XXV4	H	C ₆ H ₅	
XXV5	CH ₃	C ₆ H ₅	[72]

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Dicyanpyrazinen XXV besteht in der Umsetzung von aromatischen 1,2-Diaminen mit Diiminosuccinonitril (DISN) in Trifluoressigsäure nach [7.3]. Beschrieben wurde die Reaktion von 1,2-Diaminobenzol mit DISN zu 2,3-Dicyanchinoxalin (XXV.14) und mit DMD zu Tetracyanpyrazin (s. [2.11] und Kap. 2.2.2.).

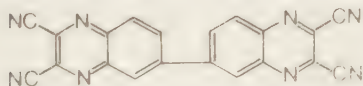
Die Reaktion läßt sich als nucleophile Addition des Diamins an das DISN erklären, der in saurer Lösung die Abspaltung von Ammoniak bzw. auch Cyanwasserstoff folgt. In Tetrahydrofuran bei Anwesenheit



	R ¹	R ²
XXV.14	H	H
XXV 15	CH ₃	H
XXV 16	CH ₃	CH ₃
XXV 17	NO ₂	H
XXV.18	CO ₂ H	H



XXV.19



XXV.20

Tab. 7. Ausbeuten und analytische Daten zur Synthese der Verbindungen XXV aus Diaminen und DISN

Nr.	Eingesetzte Aminkomponente Name von XXV	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summen- formel	Mol.- Masse	Analyse		
						C	H	N
XXV. 14	1,2-Diaminobenzol	41	219 ^{c)} f)	$C_{10}H_8N_4$	Ber. 180.0436	66.67	2.22	31.11
	2,3-Dicyanichinoxalin		218-220 ²¹⁾		Gef. 180.0431	66.54	2.32	30.89
XXV. 15	1,2-diamino-4-methylbenzol	54	166 ^{a)} e)	$C_{11}H_8N_4$	Ber. 194.0592	68.04	3.11	28.85
	2,3-Dicyan-6-methylchinoxalin				Gef. 194.0531	67.97	3.12	29.03
XXV. 16	1,2-Diamino-4,5-dimethylbenzol	58	204 ^{a)} e)	$C_{12}H_{10}N_4$	Ber. 208.0748	69.22	3.87	26.91
	2,3-Dicyan-6,7-dimethylchinoxalin				Gef. 208.0766	69.04	3.87	26.32
XXV. 17	1,2-Diamino-4-nitrobenzol	58	188 ^{a)} e)	$C_{10}H_7N_5O_2$	Ber. 225.0287	53.34	1.34	31.10
	2,3-Dicyan-6-nitrochinoxalin				Gef. 225.0287	53.19	1.34	31.31
XXV. 18	3,4-Diaminobenzoessäure	65	220 ^{a)} e)	$C_{11}H_4N_4O_2$	Ber. 224.0334	58.94	1.80	24.99
	2,3-Dicyan-6-chinoxalincarbonsäure				Gef. 224.0539	58.43	1.82	24.54
XXV. 19	2,3-Diaminopyridin	21	212 ^{d)} f)	$C_9H_3N_5$	Ber. 181.0389	59.67	1.67	38.66
	2,3-Dicyanpyrido[2,3-b]pyrazin				Gef. 181.0356	59.31	1.82	38.43
XXV. 20	3,3'-Diaminobenzidin	48	204 ^{d)} g)	$C_{20}H_{16}N_8$	Ber. 358.0716	67.04	1.69	31.27
	2,2',3,3'-Tetracyan-6,6'-bichinoxalin				Gef. 358.0676	66.69	1.91	31.55

a) Farblose Nadeln. - b) Gelbe Nadeln. - c) Farblose Verbindung. - d) Gelbe Verbindung. - e) Aus wässr. Äthanol. -

f) Aus Benzol. - g) Aus Essigsäure.

von p-Toluolsulfonsäure sollten als Hauptprodukte die 2-Amino-3-cyanchinoxaline XXVI, in Trifluoressigsäure jedoch hauptsächlich die 2,3-Dicyanchinoxaline XXV entstehen.

Es konnte festgestellt werden, daß, bei den in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen in Trifluoressigsäure, sich in den Rohprodukten der Verbindungen XXV stets die entsprechenden Produkte XXVI nachweisen ließen. Bei der Umsetzung von 2,3-Diaminopyridin mit DISN wurde sogar hauptsächlich 2-Amino-3-cyanpyrido[2,3-b]pyrazin und XXV.19 als Nebenprodukt erhalten (s. exp. Teil). Die Isolierung der übrigen Verbindungen XXVI interessierte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter.

Nach der diskutierten Methode wurden - neben XXV.14 - die Dinitrile XXV.15-19 synthetisiert. Wird anstelle des Diamins ein Tetraamin eingesetzt, so sollten Tetracyanpyrazine darstellbar sein. Dies wurde erstmals exemplarisch mit 3,3'-Diaminobenzidin zu XXV.20 in [7.3] durchgeführt.

In Tab. 7.2 sind die Versuchsdaten der Umsetzung von aromatischen Di- und Tetraaminen mit DISN zu XXV enthalten.

7.2. CHARAKTERISIERUNG

7.2.1. INFRAROT- UND ELEKTRONENSPEKTREN

Der Verlauf der Kondensationsreaktionen läßt sich sehr gut IR-spektroskopisch verfolgen. In den IR-Spektren sind für die entstandenen Nitrile Absorptionen bei 2250 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenz) und $1620-1480\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$ -, $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung) charakteristisch (s. Tab. 7.3). Die typischen Banden für die eingesetzten Ausgangsverbindungen z.B. die ($\text{C}=\text{O}$)-Valenzschwingung der Carbonylgruppen bei $1750 - 1600\text{ cm}^{-1}$ und die (N-H)-Valenzschwingungen der eingesetzten aromatischen Amine bei $3500 - 3300\text{ cm}^{-1}$ fehlen.

Aus den UV-Spektren geht hervor, daß das 2,3-Dicyanpyrazin (XXV.1: $310 (2.81)$, $278 (3.71)$, $273 (3.75)$, $227 (3.97)$ in CH_3CN) im Vergleich zum unsubstituierten Pyrazin ($301 (2.88)$, $267 (3.78)$, $262 (3.78)$, $193 (3.78)$ in H_2O^{94}) eine bathochrome Verschiebung sämtlicher Absorptionsmaxima zeigt. Durch Substitution in 5,6-Stellung (XXV.13: $350 (4.48)$, $275 (4.31)$, $239 (4.50)$ in Acetonitril) treten weitere bathochrome Verschiebungen und höhere Extinktionswerte auf. Die in 5,6-Stellung anellierten 2,3-Dicyanpyrazine (XXV.14: $355 (3.68)$,

Tab. 7.3 Charakteristische IR-Absorptionen der neu dargestellten Verbindungen XXV im Bereich 4000 - 625 cm⁻¹ (in KBr)

Nr.	Aryl-H	Alkyl-H	C≡N	C=C C=N	Aryl-H	sonstige funktionelle Gruppen	
<u>XXV.1</u>	3080 w		2250 w	1630 w 1550 w 1525 w	880 s 870 w 700 w		
<u>XXV.4</u>	3060 w		2250 m	1620 m 1600 m 1550 m 1510 m	800 m 770 s 690 s		
<u>XXV.5</u>	3080 w	2950 w	2260 w	1620 m 1605 m 1580 m 1525 s	800 s 785 s 765 s 700 s		
<u>XXV.10</u>	3090 w	2920 w	2240 m	1610 s 1580 w 1560 w 1490 s	810 m 770 s 700 m	1715 s	C=O
<u>XXV.11</u>			2250 m	1580 s 1495 m		3540 s 3460 s 3300 s 3050 s 1710 s	OH CONH C=O
<u>XXV.13</u>	3060 w		2240 w	1595 s 1500 s	840 m 820 m 770 m 710 m	1240 s 1175 s	C-O-C
<u>XXV.14</u>	3060 w		2250 m	1630 m 1610 m 1560 m 1485 s	820 m 770 s 705 m		
<u>XXV.15</u>	3030 w	2920 w	2240 m	1620 s 1550 m 1490 s	880 m 830 s 800 m 755 m 705 m		
<u>XXV.16</u>	3060 w	2980 w 2960 w	2240 m	1615 m 1545 m 1510 m 1490 s	885 s 785 m 745 m		
<u>XXV.17</u>	3095 w		2250 w	1620 m 1575 m 1475 m	860 s 820 s 750 s	1530 s 1350 s	NO ₂
<u>XXV.18</u>	überdeckt		2250 m	1620 w 1560 w 1490 w	860 m 790 m 765 s	3050 s 1710 s 1440 s	OH C=O OH

Fortsetzung Tab. 7.3

XXV.18	über- deckt	2250 m	1620 w	860 m	3050 s	OH
			1560 w	790 m	1710 s	C=O
			1490 w	765 s	1440 s	OH
XXV.19	3060 w	2250 w	1640 s	830 m		
			1605 m	800 s		
			1560 s	760 w		
			1475 m	745 w		
XXV.20	3060 w	2250 m	1615 s	840 s		
			1560 m	820 m		
			1480 s	795 m		

338 (3.69), 257 (4.72) in Acetonitril) zeigen generell in Vergleich zum 2,3-Dicyanpyrazin (XXV.1) eine starke langwellige Verschiebung der Absorptionsmaxima. Die Extinktionswerte für den π - π^* -Übergang werden stark erhöht: XXV.1 227 nm ($\lg \epsilon = 3.97$); XXV.14 257 nm ($\lg \epsilon = 4.72$). Mit zunehmender Anellierung beobachtet man eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums: XXV.14: 355 nm ($\lg \epsilon = 3.68$); XXV.12 437 nm ($\lg \epsilon = 3.86$)⁵⁾. Bei den substituierten 2,3-Dicyanchinoxalinen (XXV.15: 356 (3.74), 345 (3.74), 262 (4.76); XXV.17: 363 (3.49), 345 (3.57), 263 (4.41) in Acetonitril) treten im Vergleich zum 2,3-Dicyanchinoxalin (XXV.14) wie erwartet bathochrome Verschiebungen der Absorptionsmaxima auf.

7.2.2. MASSENSPEKTREN DER DI- UND TETRACYANPYRAZINE

Über die Massenspektren aromatischer und heteroaromatischer Nitrile wurde bisher nur vereinzelt berichtet⁹⁵⁻¹⁰⁰⁾. In den Elektronenstoß-ionisationsspektren aromatischer Nitrile wurden - ausgehend vom intensiven Molpeak - (M-HCN)-Ionen beobachtet, während (M-CN)-Ionen nur untergeordnet auftreten⁹⁵⁾⁹⁶⁾⁹⁷⁾. Sowohl beim 1,3-Dicyanbenzol als auch beim 1,4-Dicyanbenzol kann man die zu erwartenden (M-HCN)- und (M-2HCN)-Ionen nachweisen. Zusätzlich wird beim 1,2-Dicyanbenzol eine deutliche (M-(CN)₂)-Abspaltung (m/e 76, 10%B) festgestellt⁹⁷⁾. Bei den aromatischen Nitrilen tritt eine Fragmentierung von Resten, die Teile des aromatischen Ringsystems enthalten, nicht in den Vordergrund. Dagegen zeigen Pyridinsysteme, die in 2- bzw. 6-Stellung durch Wasserstoff bzw. Alkyl- und Nitrilgruppen substituiert sind, konkurrierende Fragmentierungen unter Ringöffnung und Abspaltung von Bestandteilen, die das Stickstoffatom des Ringsystems enthalten und als (M-RCN)- bzw. (M-R'CN)-Ionen ($R, R' = H, \text{Alkyl}, \text{CN}$)

Tab. 7.4 Elektronenstoßionisationsspektren der Verbindungen XXV

<u>XXV.2</u>		<u>XXV.3</u>		<u>XXV.5</u>		<u>XXV.15</u>	
m/e	%B	m/e	%B	m/e	%B	m/e	%B
159	4.8	282	100.0	220	63.1	194	100.0
158	43.3	281	100.0	219	100.0	193	63.9
132	0.7	280	3.1	218	4.2	168	7.4
131	0.9	256	4.2	179	4.1	167	24.0
118	12.2	255	8.1	117	18.1	142	10.8
117	100.0	254	10.3	104	8.2	141	2.5
105	1.1	231	5.1	103	78.1	140	4.1
92	1.3	230	6.3	77	13.3	115	18.6
91	4.0	229	5.2	76	27.4	114	5.9
77	42.1	228	8.4	63	4.1	97 ²	16.8
76	88.7	204	3.2	51	7.2	90	76.5
		179	4.1	41	3.1	89	63.7
		178	5.1				
		176	7.0				
		141 ²	7.1				
		127 ³	13.0				
		114 ³	8.3				
		103	98.1				
		76	29.2				

<u>XXV.16</u>		<u>XXV.18</u>		<u>XXV.17</u>		<u>XXV.10</u>	
m/e	%B	m/e	%B	m/e	%B	m/e	%B
208	89.1	224	86.0	225	100.0	261	7.1
207	27.1	207	100.0	195	32.3	219	100.0
193	100.0	179	37.4	181	8.8	193	5.2
181	7.0	172	4.1	180	13.6	167	8.1
180	11.2	153	5.2	179	97.9	149	26.5
166	10.0	127	18.5	169	9.8	141	10.3
156	4.1	120	34.2	168	23.6	134	23.7
141	3.0	103	41.2	167	59.4	133	25.8
104 ²	13.1	102	32.1	153	7.9	118	17.6
103	12.1	100	10.6	152	29.4	117	16.8
91	7.1	76	49.4	149	17.5	116	18.9
90 ³	6.8	75	65.1	141	5.5	115	10.2
89	7.3	74	39.9	140	7.2	105	22.8
78 ³	72.1			128	13.3	104	40.8
77	37.3			127	61.4	103	21.4
69	79.2			125	13.3	91	12.2
41	48.3			119	12.7		
				111	11.3		
				103	13.0		
				102	8.0		
				101	11.1		
				91	17.8		
				76	28.0		
				75	32.2		
				74	19.7		

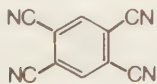
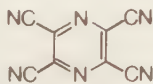
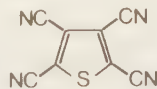
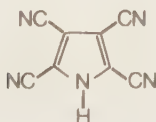
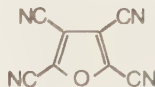
Fortsetzung Tab. 7.4

<u>XXV.7</u>		<u>XXV.8</u>		<u>XXV.9</u>		<u>XXV.20</u>	
m/e	%B	m/e	%B	m/e	%B	m/e	%B
282	100.0	304	100.0	254	100.0	358	67.2
256	5.1	278	1.2	202	4.2	332	2.6
231	12.1	277	1.4	179	10.5	331	2.6
230	69.4	252	4.1	178	74.5	306	1.8
229	4.1	225	7.3	151	20.8	305	2.0
204	5.1	200	10.2	150	8.4	280	1.6
203	4.2	168	1.0	127 ²	17.5	256	4.0
179	5.8	152 ²	6.8	126	6.6	254	18.1
178	37.4	149	10.3	101 ³	19.7	228	1.2
177	6.0	138.5 ³	1.3	108	56.3	227	1.2
151	22.9	126 ³	2.1	91	87.5	202	2.5
141 ²	10.7	112.5 ³	1.2	89	8.4	179 ²	2.5
115 ³	5.1	99	19.1	76	12.2	178	5.9
89 ³	6.5	91	10.2			176	2.4
75	5.1	87	10.6			150	15.6
		77	11.0			102	11.1
		71	10.4			74	15.0

² M²⁺-Ion. - ³ F²⁺-Ion.

formuliert werden können^{99) 100)}.

Im folgenden werden die Massenspektren der in [7.1] und [7.3] aufgeführten Di- und Tetracyanpyrazine untersucht und mit denen der vorgenannten Verbindungen verglichen. In die Diskussion werden die Massenspektren des 1,2,4,5-Tetracyanbenzols (XXV.21) und einiger isoelektronischer heterocyclischer Tetracyanverbindungen mit einbezogen (s. [7.4]).

XXV.21XXV.22XXV.23XXV.24XXV.25

Von den Nitrilen XXV.1-25 wurden Elektronenstoßionisationsspektren (Abb. 7.1-7.8, Tab. 7.4) bzw. Feldionenspektren (Tab. 7.5) aufgenommen. Die untersuchten Systeme zeichnen sich durch intensive Molekulationen und durch das Auftreten von doppelt positiv geladenen Molekül- und Fragmentionen aus. Die M^{2+} -Peaks sind neben den M^+ -Ionen bestimmend für die Feldionenspektren. Aufgrund der Ergebnisse der Hochauflösung und der Metastabilenspektren nach der DADI-Methode¹⁰¹⁾ (Tab. 7.7 und 7.9) können grundsätzlich zwei allgemeine Fragmentierungsmechanismen formuliert werden nach [7.6] und [7.8].

Dabei werden bei den in 5,6-Stellung disubstituierten 2,3-Dicyanpyrazinen (XXV.1-5) - neben untergeordneten Abspaltungen von Cyan- bzw. Dicyangruppen - hauptsächlich Eliminierungen von RCN bzw. $R'CN$ ($R, R'=H, CH_3, C_6H_5$) beobachtet (s. [7.5] in 7.2.2.1.).

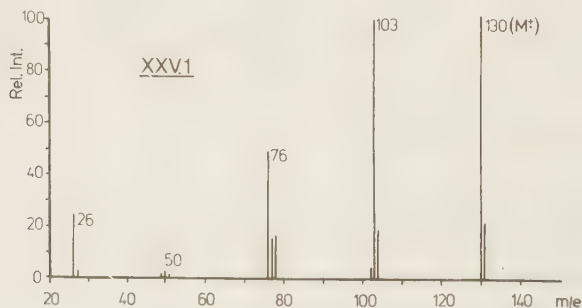


Abb. 7.1 Massenspektrum für 2,3-Dicyanpyrazin (XXV.1)

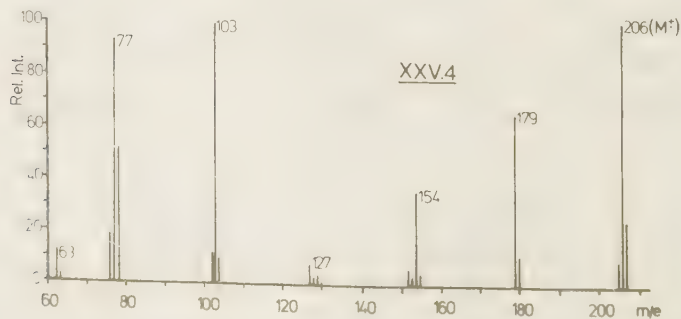
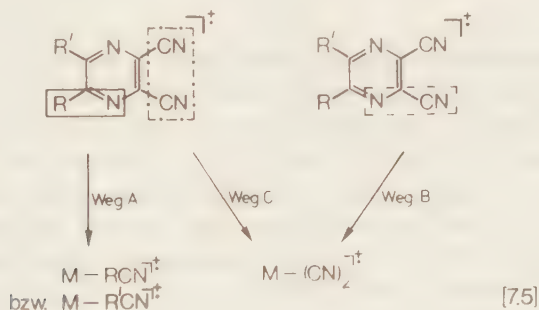


Abb. 7.2 Massenspektrum für 2,3-Dicyan-5-phenylpyrazin (XXV.4)

Dagegen wird bei den 2,3-Dicyanpyrazinen XXV.6-10 und XXV.14-19, die in 5,6-Stellung anelliert sind, die Fragmentierung ausschließlich durch die Abspaltung von Cyan- bzw. Dicyangruppen bestimmt (s. [7.8]). Die allgemeinen Fragmentierungsschemata [7.6] und [7.8] lassen sich auch für die ebenfalls untersuchten Tetracyanverbindungen XXV.12, 13, 20-25 diskutieren.

7.2.2.1. 5,6-DISUBSTITUIERTE 2,3-DICYANPYRAZINE

Aus den Elektronenstoßionisationsspektren der Pyrazine XXV.1-5 ist zu ersehen (Abb. 7.1 und 7.2; Tab. 7.4), daß die Abspaltung von RCN bzw. R'CN (R, R'=H, CH₃, C₆H₅) bevorzugt ist (Weg A in [7.5]). Daneben sind untergeordnet Cyan- bzw. Dicyanabspaltungen zu beobachten, wobei die Fragmentierung des Dicyans entweder unter Beteiligung eines Ringstickstoffatoms (Weg B) oder auch durch eine β -Eliminierung der benachbarten Nitrilgruppen (Weg C) erfolgen könnten.



Weg A in [7.5]

RCN bzw. R'CN liefern stabile Schlüsselbruchstücke wie z.B. HCN (m/e 27), CH₃CN (m/e 41) und C₆H₅CN (m/e 103) oder durch Abspaltung dieser Bruchstücke die Fragmentionen (M-HCN), (M-CH₃CN) sowie (M-C₆H₅CN). Offenbar erleichtert die Stabilität der RCN- bzw. R'CN-Moleküle bzw. -Ionen deren Eliminierung aus den Dicyanpyrazinen. Diese Bildungstendenz wird durch die im Vergleich zu den AP-Werten für die CN- bzw. (CN)₂-Abspaltung niedrigeren AP-Werte für die (M-CH₃CN)- und (M-C₆H₅CN)-Abspaltungen in XXV.5 bzw. für die (M-HCN)- und (M-C₆H₅CN)-Fragmentierung in XXV.4 deutlich (Tab. 7.6). Weiterhin ist nach den AP-Werten für XXV.5 die CH₃CN-Eliminierung gegenüber der Bildung von C₆H₅CN bevorzugt. Damit ergibt sich für den bezüglich der 5,6-disubstituierten 2,3-Dicyanpyrazine dominierenden Fragmentierungsweg A das allgemeine Abbauschema [7.6].

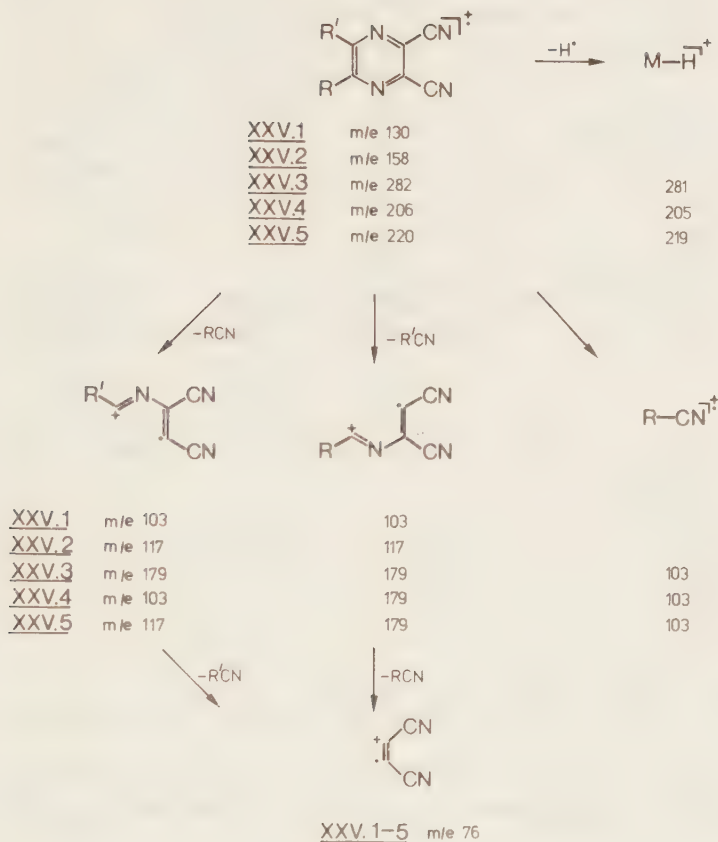
Tab. 7.5 Feldionisationsspektren der Nitrile XXV.1-6 und XXV.14

Nr.	M ⁺	%B	M ²⁺	%B	M-CN	%B	weitere Fragmente	
<u>XXV.1</u>	130	100	65	2	104	2		
<u>XXV.2</u>	158	100	79	5			117	1
<u>XXV.3</u>	282	100	141	10	256	1	179 103	1 5
<u>XXV.4</u>	206	100	103	1	180	1	103	1
<u>XXV.5</u>	220	100	110	5			179 103	1 1
<u>XXV.6</u>	280	100	140	1				
<u>XXV.14</u>	180	100	90	5	154	1		

Wege B und C in [7.5]

Bei den Dicyanpyrazinen XXV.1-5 findet man weiterhin eine zwar untergeordnete, aber deutliche Abspaltung von Dicyan. Dabei können grundsätzlich zwei Entstehungsmöglichkeiten für das Dicyan diskutiert werden nach den Wegen B und C in [7.5]. Wegen der nach Weg A diskutierten - ebenfalls unter Ringöffnung verlaufenden - Abspaltung von RCN ist einer Fragmentierung von Dicyan nach Weg B der Vorzug zu geben. Diese Annahme wird unterstützt durch die Ergebnisse der Untersuchungen an methylsubstituierten Cyanpyridinen, wonach eine Bildung von RCN bzw. R'CN (R, R'=H, CH₃ und CN) bei 2- bzw. 6-substituierten Pyridinen beobachtet werden kann und als mögliche β -Eliminierung von benachbarten Substituenten ausgeschlossen wird⁹⁹⁾. Der gleiche Fragmentierungsmechanismus nach Weg B ist nach zusätzlichen Hochauflösungsmessungen für die Bildung von (CN)₂ beim 2,6-Dicyanpyridin verantwortlich.

Neben den Fragmentierungen von RCN bzw. (CN)₂ nach Weg A und B treten in den Spektren der Pyrazine, die mindestens eine Phenylgruppe enthalten (XXV.3,4 und 5), (M-H)-Ionen mit z.T. hoher Intensität auf. Diese Wasserstoffabstraktion wird in den Phenylsubstituenten ablaufen, da eine derartige Fragmentierung bei den Verbindungen XXV.1 und 2, die keine Phenylreste enthalten, nicht beobachtet wird (s. [7.7]). Die Bestimmung der IP- und AP-Werte für beispielsweise XXV.4 und 5 (Tab. 7.6) zeigen, das die Dehydrierung begünstigt ab-



läuft, da die AP-Werte für die (M-H)-Ionen nicht wesentlich höher als die IP-Werte für die Molekülionen liegen. Dagegen sind für die Bildung der (M-RCN)-Ionen (R=H, CH₃ und C₆H₅) wesentlich höhere AP-Werte erforderlich, da diese Fragmentierungen unter Zerstörung der Heterocyclen ablaufen müssen.

Weiterhin kann bei den Verbindungen XXV.1-5 aufgrund der Hochauflösungsergebnisse und der Metastabilenspektren eine intensive Bildung (m/e 76) bzw. Abspaltung von Dicyanacetylen nachgewiesen werden ([7.6]). Die Feldionenspektren zeigen derartige Ionen nicht, ein Hinweis darauf, daß die Bildung dieser Fragmente höhere Anregungsenergien voraussetzt (Tab. 7.5).

Aufgrund der bisher für die Verbindungen XXV.1-5 diskutierten all-

Tab. 7.6 IP und AP der Nitrile XXV.4, 5 und 6; Bestimmung nach der Semi-Log-Methode¹⁰²⁾ mit Phenanthren (IP: 7.80 eV) als Standard, Probentemperatur: 160°C

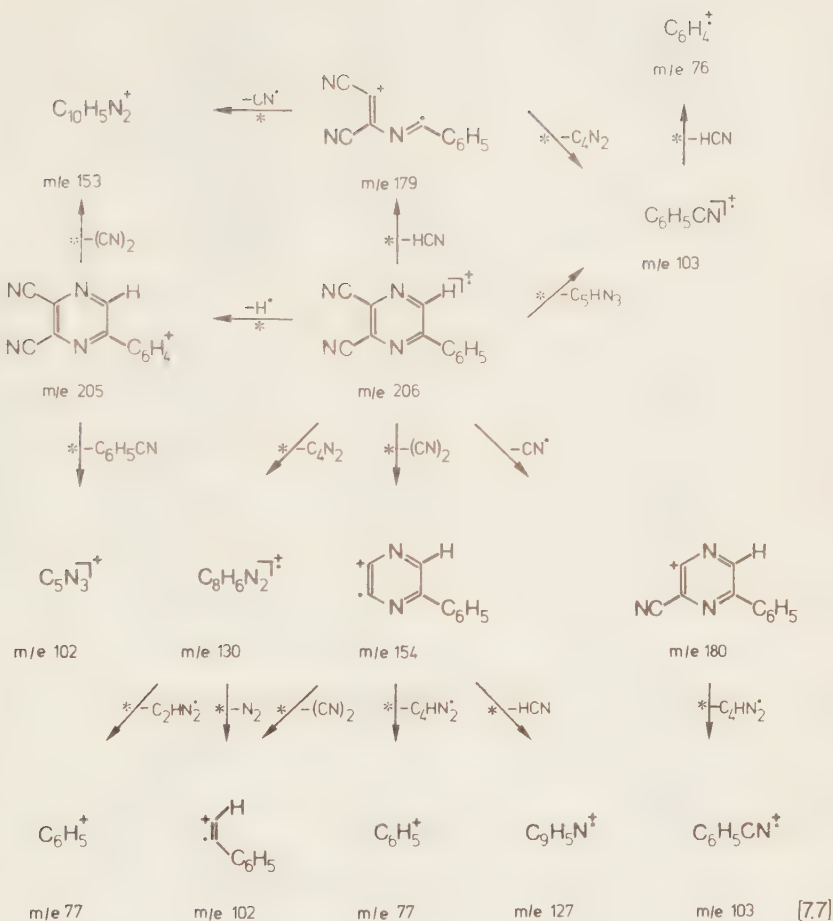
<u>XXV.4</u>			<u>XXV.5</u>		
m/e	Zuordnung	AP (eV)	m/e	Zuordnung	AP (eV)
206	M ⁺	8.68 (IP)	220	M ⁺	8.65 (IP)
179	M-HCN	11.61	219	M-H	9.35
154	M-(CN) ₂	13.20	194	M-CN	15.10
103	M-C ₆ H ₅ CN bzw. C ₆ H ₅ CN	11.27	193	M-HCN	14.82
			179	M-CH ₃ CN	11.48
			117	M-C ₆ H ₅ CN	11.92
			103	C ₆ H ₅ CN	11.56

<u>XXV.6</u>		
m/e	Zuordnung	AP (eV)
280	M ⁺	8.20 (IP)
254	M-CN	13.10
228	M-(CN) ₂	12.30
176	M-2(CN) ₂	11.91

gemeingültigen Abspaltungsmechanismen läßt sich für das Beispiel des XXV.4 ein vollständiges Fragmentierungsschema angeben ([7.7], Tab. 7.7, Abb. 7.2).

7.2.2.2. ANELLIERTE DICYPYRAZINE

Die Elektronenstoßionisationsspektren der in 5,6-Stellung anellierten Dicyanpyrazine XXV.6-10 und XXV.14-19 zeigen, daß keine Fragmentierung von RCN gemäß Weg A ([7.5]) mehr erfolgt. Stattdessen findet man neben CN- bzw. HCN-Abspaltungen eine schrittweise Eliminierung von (CN)₂. Diese Fragmentierung könnte analog wie bei den 5,6-disubstituierten Dinitrilen unter Beteiligung der Ringstickstoffatome (Weg B in [7.5] und [7.8]) zu einem offenkettigen Fragmentation führen, welches vielleicht zum resonanzstabilisierten Pyrazinsystem cyclisiert. Möglich ist außerdem eine β -Eliminierung unter Erhaltung des gesamten anellierten aromatischen Grundsystems



(Weg C in [7.8]), die analog der $(CN)_2$ -Abspaltung aus dem 1,2-Dicyanbenzol aufzufassen ist. Erneute $(CN)_2$ -Eliminierung führt dann unter pericyclischer Ringöffnung zum Kohlenwasserstoffkörper ([7.8]). Entsprechend der Stabilität der anellierten Pyrazine werden in den Feldionisationsspektren der Verbindungen XXV.14 und XXV.6 (Tab. 7.5) nur die einfach und doppelt positiv geladenen Molekülonen gefunden, während Dicyanabspaltungen nicht auftreten.

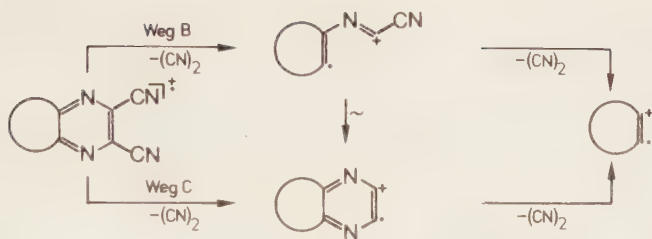
Tab. 7.7 Metastabilenspektrum des Nitrils XXV.4

MUTTERION		TOCHTERION	
m/e	Zuordnung	m/e	Zuordnung
206	M ⁺	179	M-HCN
		154	M-(CN) ₂
		130	M-C ₄ N ₂
		127	M-(CN) ₂ -HCN
		103	M-C ₅ HN ₃
205	M-H	153	205-(CN) ₂
		102	205-C ₆ H ₅ CN
180	M-CN	154	180-CN
		103	180-C ₄ HN ₂
179	M-HCN	153	179-CN
		103	179-C ₄ N ₂
154	M-(CN) ₂	127	154-HCN
		102	154-(CN) ₂
		77	154-C ₄ HN ₂
130	M-C ₄ N ₂	102	130-N ₂
		77	130-C ₂ HN ₂
103	M-C ₅ HN ₃	76	103-HCN

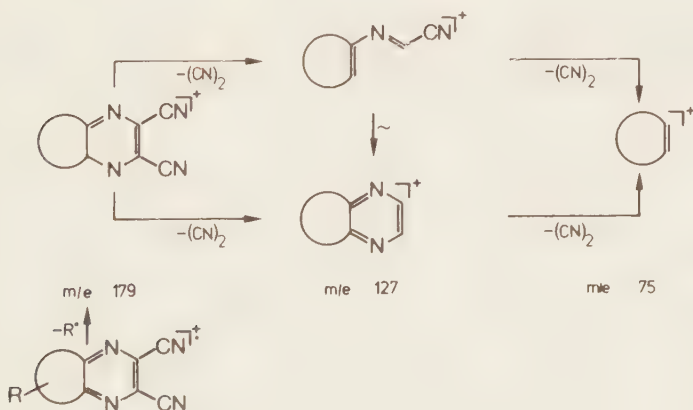
Im folgenden sollen einige spezifische Eigenschaften der anellierten Pyrazine besprochen werden.

XXV.14, 15, 16 und 19

Bei XXV.14 - dem einfachsten Vertreter anellierter Pyrazinsysteme - wird ausschließlich eine Cyan- bzw. Dicyanabspaltung (Abb. 7.3) gefunden. Dagegen findet man bei XXV.15 und 16 die dominierende Bildung von Tropyliumionen aus den methylsubstituierten Verbindungen. Ausgehend von (M-H)- bzw. (M-CH₃)-Ionen erfolgen konkurrierende Dicyan- und Cyanabspaltungen (Tab. 7.4). Bei XXV.19 wird nach der ersten Dicyanabspaltung die im 2,3-Dicyanpyrido[2,3-b]pyrazin mögliche HCN-Eliminierung gefunden (Abb. 7.4).



<u>XXV.14</u>	m/e 180	128	76
<u>XXV.15</u>	m/e 194	142	90
<u>XXV.16</u>	m/e 208	156	104
<u>XXV.19</u>	m/e 181	129	77
<u>XXV.18</u>	m/e 224	172	120
<u>XXV.6</u>	m/e 280	228	176
<u>XXV.7</u>	m/e 282	230	178
<u>XXV.8</u>	m/e 304	252	200
<u>XXV.9</u>	m/e 254	202	150
<u>XXV.10</u>	m/e 219 [261-CH ₂ CO]	167	115



<u>XXV.18</u>	m/e 224
<u>XXV.17</u>	m/e 225

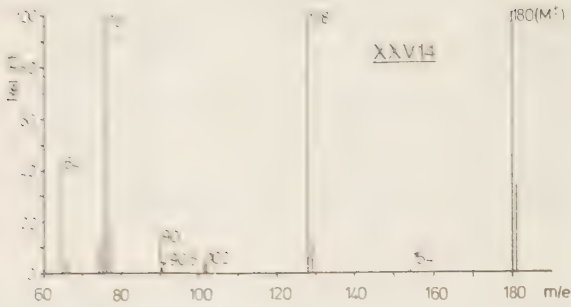


Abb. 7.3 Massenspektrum für 2,3-Dicyanchinoxalin (XXV.14)

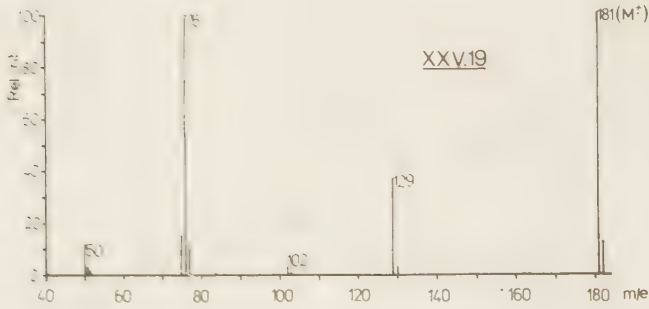
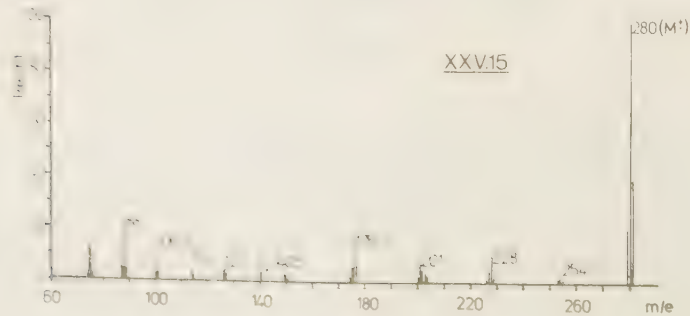


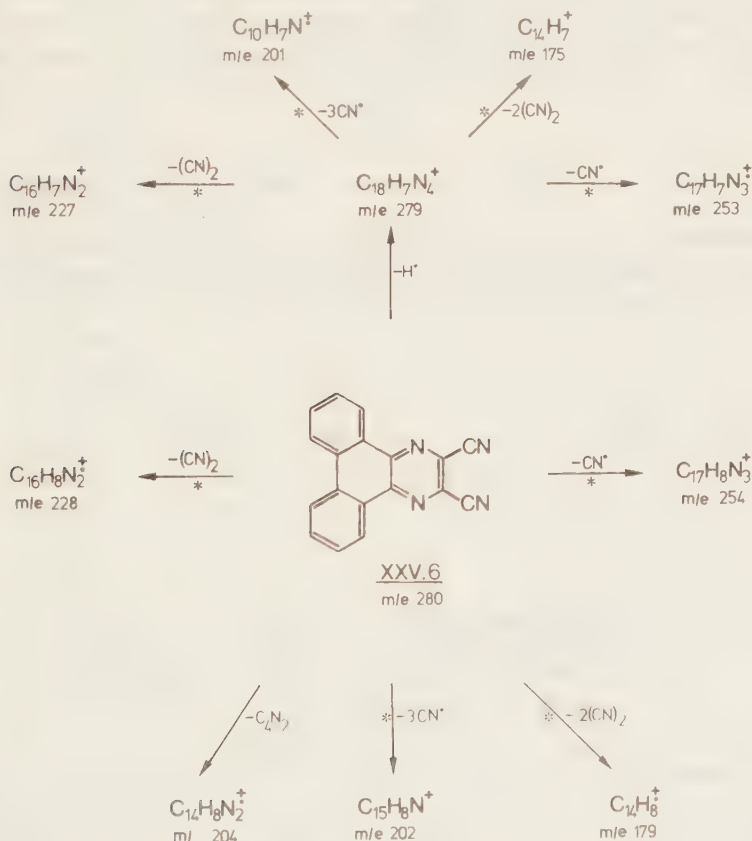
Abb. 7.4 Massenspektrum für 2,3-Dicyanpyrido[2,3-b]pyrazin (XXV.19)



Massenspektrum für 2,3-Dicyandibenzo[f,h]chinoxalin (XXV.15)

XXV.10, 17 und 18

Bei den anellierte Verbindungen XXV.10, 17 und 18, die je eine funktionelle Gruppe enthalten ($-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COCH}_3$), wird diese zuerst abgespalten (XXV.16: $\text{M}-\text{COOH}$; XXV.17: $\text{M}-\text{NO}_2$; XXV.10: $\text{M}-\text{CH}_2\text{CO}_2$). Die so entstandenen Fragmentenionen ($\text{M}-\text{R}$) zerfallen wie in Schema [7.4] beschrieben (Tab. 7.4, [7.8]).



XXV.6, 7 und 8

Ausgehend vom M^+ - bzw. (M-H)-Ion lassen sich nach den DADI-Spektren sämtliche Cyan- bzw. Dicyanabspaltungen nachweisen, die für XXV.6 in [7.9] zusammengefaßt sind. Die Bestimmung der AP-Werte für XXV.6 (Tab. 7.6) zeigt, daß die Werte für die $(CN)_2$ -Abspaltung, für die lediglich eine Bindungsumlagerung nötig ist (Weg B bzw. C in [7.8]), niedriger liegen als für die CN-Abspaltung, bei der eine Bindungs-

spaltung erforderlich ist (s. Abb. 7.5). Bei den Verbindungen XXV.7 und 8 (Tab. 7.4) finden analoge Fragmentierungen statt.

XXV.9

Im Elektronenstoßionisationsspektrum von XXV.9 (Tab. 7.5) dominiert die Eliminierung von Dicyanacetylen zum Fragmention m/e 178. Dieses kann unter Ringöffnung des Acenaphthensystems zum 1,8-Dicyannaphthalin umgelagert werden. Anschließend erfolgt die konzertierte Abspaltung von Dicyan unter Ausbildung eines Naphthalinsystems bei m/e 126.

7.2.2.3. TETRACYANPYRAZINE UND ANDERE TETRACYANHETEROCYCLEN

Die untersuchten Tetracyanpyrazine XXV.12, 13 und 20 fragmentieren analog den in Kap. 7.2.2.1. und 7.2.2.2. beschriebenen Abspaltungsmechanismen für Dicyanpyrazine.

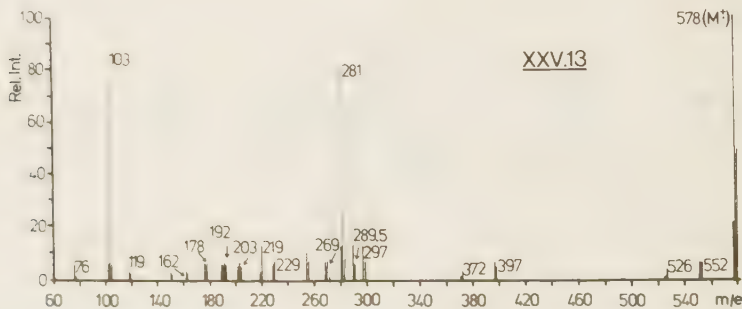
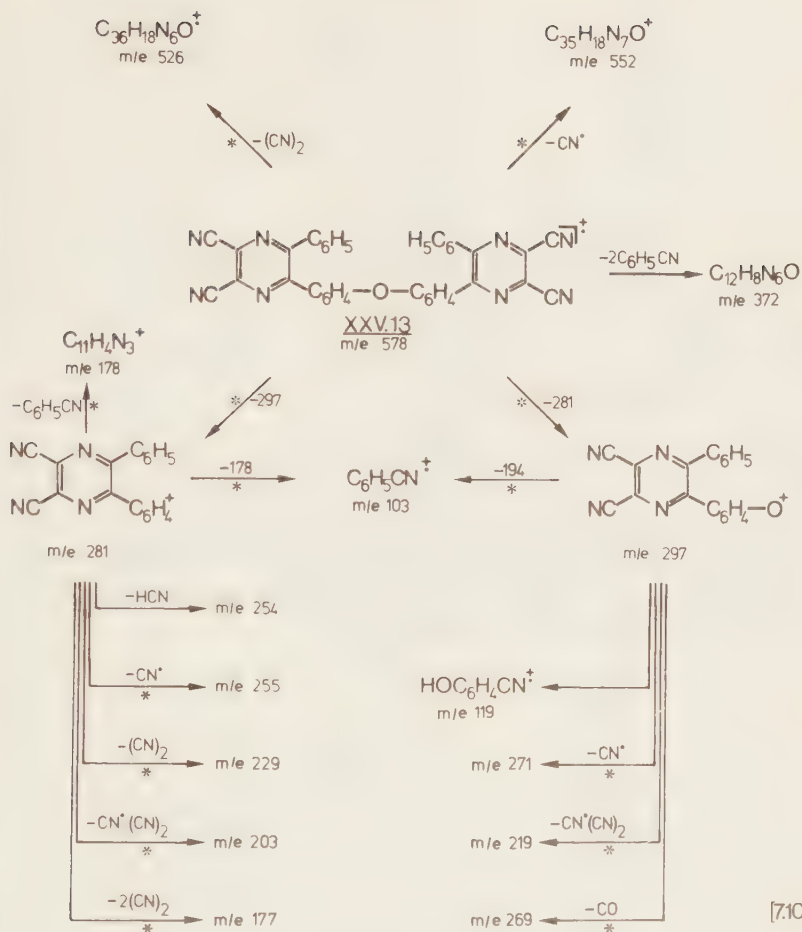


Abb. 7.6 Massenspektrum für Bis[4-(5,6-dicyan-3-phenyl-2-pyrazinyl)-phenyl]äther (XXV.13)

Dabei zeigt das über eine Oxobrücke verknüpfte Tetranitril XXV.13 die Bildung eines sauerstoffhaltigen und eines sauerstofffreien Fragmentions (m/e 281 und m/e 297) vergleichbarer Stabilität. Von diesen Bruchstücken ausgehend lassen sich die den 5,6-disubstituierten Dicyanpyrazinen analogen Zerfälle formulieren (Abb. 7.6, [7.10]). Die den in 5,6-Stellung anellierten Pyrazinen entsprechenden Verbindungen XXV.12 und XXV.20 zeigen dagegen die nach [7.8] zu erwartenden Fragmentierungen von CN - bzw. $(CN)_2$ -Gruppen (Tab. 7.4, Abb. 7.7)



Als Vergleichssysteme für die oben diskutierten Tetracyanpyrazine wurden zusätzlich das Tetracyanbenzol (XXV.21), Tetracyanpyrazin (XXV.22) sowie die isoelektronischen Verbindungen Tetracyanthiophen (XXV.23), Tetracyanpyrrol (XXV.24) und Tetracyanfuran (XXV.25) massenspektroskopisch untersucht. Es ist dabei von Interesse, ob die unterschiedliche Aromatizität dieser Tetranitrile Einfluß auf die Fragmentierungsrichtung nimmt.

Aufgrund der Hochauflösungsergebnisse zeigt sich, daß beim 1,2,4,5-Tetracyanbenzol eine zweifache β -Eliminierung von Dicyan zum Rumpfkohlenwasserstoff ($m/e \ 74$) eintritt, wie sie schon beim 1,2-Dicyan-

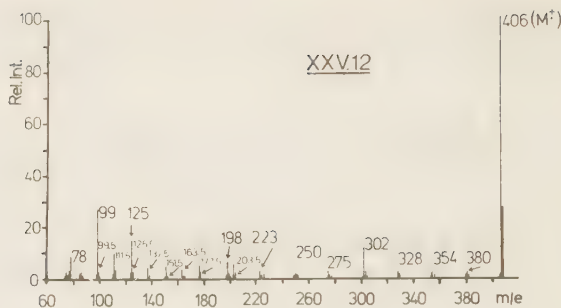


Abb. 7.7 Massenspektrum für 5,6,12,13-Tetracyanpyreno[4,5-b:9,10-b']dipyrazin (XXV.12).

benzol (Weg C in [7.5]) beobachtet wurde (Abb. 7.8, [7.11]). Die beim Tetracyanpyrazin gefundene Dicyanabspaltung kann nach [7.5] sowohl über Weg A (entspricht Weg B) als auch über C ablaufen. Dabei sollte auch der hier der Fragmentierung nach Weg A bzw. B der Vorzug gegeben werden, analog den beim 2,3,5,6-Tetracyanpyridin⁹⁹⁾ diskutierten Dicyanabspaltungen (Tab. 7.8).

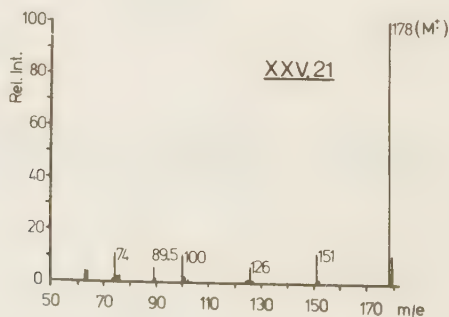
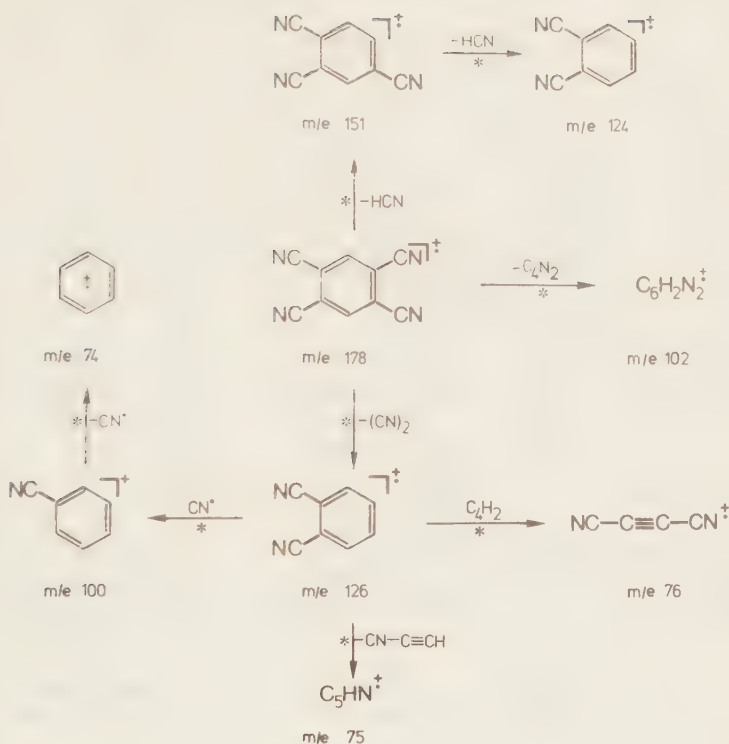


Abb. 7.8 Massenspektrum des 1,2,4,5-Tetracyanbenzol (XXV.21)

Innerhalb der Reihe Tetracyanbenzol, Tetracyanthiophen, Tetracyanpyrrol und Tetracyanfuran wird eine starke Abnahme der Dicyanabspaltung gefunden. Stattdessen wird das (M-XCCN)-Ion mit XCCN als Schlüsselbruchstück gebildet (X=N O, S) nach [7.12]. Bei XXV.23 und XXV.24 konnte die nur als β -Eliminierung erklärable Dicyanab-



[7.11]

spaltung als metastabiler Übergang nachgewiesen werden (Tab. 7.9, [7.12]). In Übertragung dieses Befundes kann ein derartiger Zerfallsweg bei den anellierten Di- und Tetracyanpyrazinen (Weg C in [7.5]) neben dem Weg B nicht ausgeschlossen werden. Offenbar hängt die Abspaltung des Fragmentes $XCCN$ stark von der Aromatizität des heterocyclischen Grundsystems ab, da bei XXV.25 - der Verbindung mit der geringsten Aromatizität innerhalb dieser Reihe - die Dicyanbildung gänzlich unterdrückt und nur die $OCCN$ -Fragmentierung unter Angriff auf das aromatische System beobachtet wird (Tab. 7.8).

Bei den Verbindungen XXV.23, 24 und 25 wird ein Fragmentation m/e 114 beobachtet, dem als Tricyanycyclopropenylium besondere Stabilität zukommt. In ähnlicher Weise können die auftretenden Fragmente bei m/e 88 bzw. m/e 62 als Dicyan- bzw. Cyanpropenylium erklärt werden, während die heteroanalogen Dicyanpropenyliumionen bei m/e 108 (XXV.23), m/e 91 (XXV.24) bzw. m/e 92 (XXV.25) erscheinen.

Weiterhin werden die Elektronenstoßionisationsspektren der Fünfring-

Tab. 7.8 Elektronenstoßionisationsspektren der Tetracyanverbindungen XXV.22 - 25

<u>XXV.22</u>		<u>XXV.23</u>		<u>XXV.24</u>		<u>XXV.25</u>	
m/e	%B	m/e	%B	m/e	%B	m/e	%B
180	77.3	184	100.0	167	100.0	168	100.0
128	99.9	158	1.9	140	6.9	140	18.9
104	1.3	132	3.4	115	3.1	114	20.8
102	3.6	131	1.2	114	10.2	92	1.0
76	100.0	114	15.7	106	4.6	88	17.6
52	2.4	108	8.8	91	15.8	76	6.9
		106	3.3	88	51.1	64	11.1
		96	1.2	81	16.5	62	19.9
		88	3.1	80	7.8	54	25.3
		80	11.9	76	7.6	38	16.2
		76	4.7	62	4.7	36	10.2
		70	28.3	53	38.9		
		62	5.3	38	24.2		
		56	1.4	36	13.2		
		55	1.2				
		53	32.1				
		38	20.1				

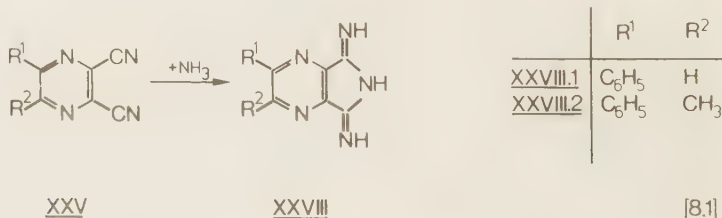
Tab. 7.9 Metastabilenspektrum (DADI-Methode¹⁰¹⁾) für XXV.23

Mutterion		Tochterion	
m/e	Zuordnung	m/e	Zuordnung
184	M ⁺	132	M-(CN) ₂
		114	M-CSCN
		108	M-(CN-C-C-CN)
		70	CSCN
140	M-CS	114	140-CN
		88	140-(CN) ₂
132	M-(CN) ₂	106	132-CN
		88	132-CS
		80	132-(CN) ₂
114	M-CSCN	88	114-CN
		76	114-C ₂ N
		62	114-C ₂ N ₂
		38	114-C ₄ N ₂
88	M-CS-(CN) ₂	62	88-CN
		36	88-(CN) ₂

8. TETRAAZADIARYLENDIISOINDOLINE UND VORSTUFEN

8.1. SYNTHESE EINIGER 1,3-DIIMINOISOINDOLINE

Aus aromatischen und heteroaromatischen 1,2-Dinitrilen lassen sich durch Umsetzung mit Ammoniak in Methanol/Natriummethylat 1,3-Diiminoisindolinderivate^{5) 114)} synthetisieren, die sich gut als Ausgangsverbindungen zur Synthese von Phthalocyaninen bzw. Hemiporphyrainen eignen (s. Kap. 8.2.). Daher wurden die Dinitrile XXV.4 und XXV.5 mit Ammoniak in guten Ausbeuten zu den entsprechenden 7-Amino-imino-5H-pyrrolo[3,4-b]pyrazinen (XXVIII.1 und 2) umgesetzt (nach [8.1]). Die anellierten Dinitrile eignen sich nach dieser Methode nicht zur Synthese, weil die Löslichkeit in Methanol zu gering ist. Die Isoindolinderivate von XXV.1-3 und 14 sind beschrieben⁵⁾.



Die Verbindungen XVIII weisen keinen Schmelzpunkt auf, sondern sie gehen unter Ammoniakabspaltung in die entsprechenden Phthalocyanine über. Die erfolgreiche Umsetzung der Dinitrile zu den Verbindungen XXVIII ist IR-spektroskopisch am Verschwinden der (C≡N)-Valenzschwingung bei 2250 cm⁻¹ und am Auftreten der (N-H)-Valenz- und Deformationsschwingung bei 3300-2900 bzw. 1650-1600 cm⁻¹ zu erkennen. Zur weiteren Charakterisierung s. exp. Teil.

8.2. HEMIPORPHYRAZINE

Durch Umsetzung von 1,3-Diiminoisindolinderivaten oder 1,2-Dinitrilen mit aromatischen oder heteroaromatischen 1,4- bzw. 1,3-Diaminen sind monocyclische Tetraazadiarylendiisindoline (Hemiporphyraine) zugänglich^{5) 114) 115) 116) 119) 125) 85)}. Werden anstelle der Diiminoverbindungen Tetraimino- bzw. Tetracyanderivate eingesetzt, so werden polymere Makrocyclen^{127) 129) 130) 85) 132)} erhalten.

Bei der Umsetzung des Diiminoisindolinderivates XXVIII.1 mit 2,6-

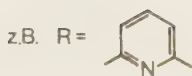
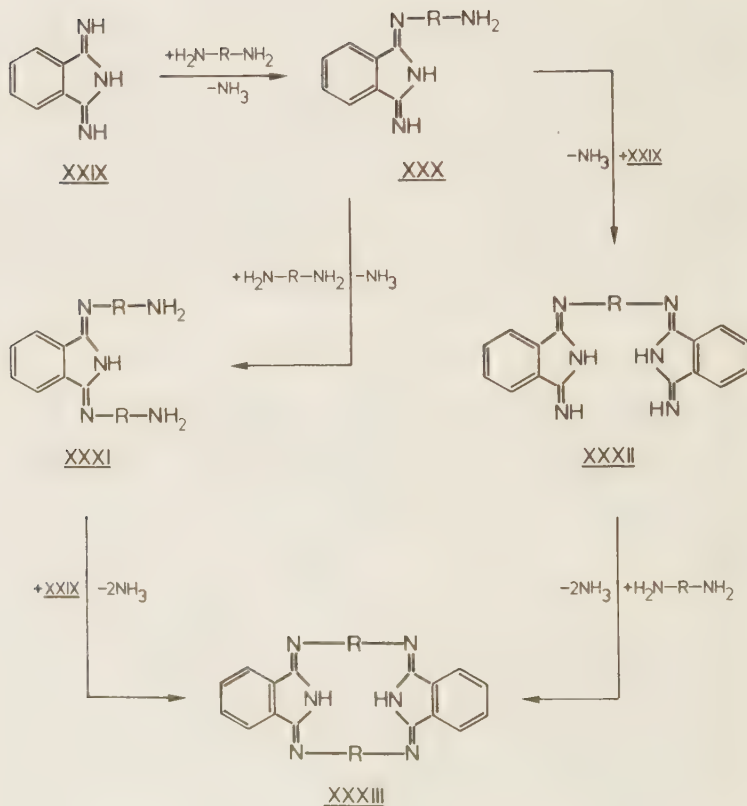
Diaminopyridin in Methanol fällt unter Ammonolyseabreakung eine gelbe Substanz an, die sich jedoch als nicht einheitlich erwies. In diesem Reaktionsprodukt konnten verschiedene Kondensationsstufen nachgewiesen werden, wobei die Hauptfraktion aus einem 3-(2-Amino-6-pyridylimino)-1-iminoisindolinderivat - neben dem entsprechenden Hemiporphyrizin - bestand. Um die Reaktionsbedingungen zur Synthese solcher Zwischenstufen der Makrocyclenbildung festzulegen, schien es sinnvoll zu sein, deren Bildung an einem Modellsystem zu untersuchen. Dazu eignete sich die Umsetzung von Diaminopyridin mit 1,3-Diiminoisindolin, da diese Diiminkomponente¹¹⁴⁾ leichter synthetisierbar ist als die Pyrazinanaloge XXVIII. Weiterhin sind an diesem System einige grundlegende Untersuchungen bereits durchgeführt worden (s. Kap. 8.2.1.)

8.2.1. ZWISCHENSTUFEN DER HEMIPORPHYRAZINSYNTHESE

Die Reaktion des 1,3-Diiminoisindolin (XXIX) mit 2,6-Diaminopyridin (DAP) zum Hemiporphyrizin XXXIII sollte nach [8.2] über die Zwischenstufen XXX, XXXI und XXXII ablaufen¹¹⁵⁾. Der gleiche Reaktionsverlauf wird auch für die Umsetzung von 1,2-Dicyanbenzol mit DAP angenommen¹²⁷⁾. Die Existenz solcher Zwischenstufen wurde durch hydrolytischen Abbau analog aufgebauter Makrocyclen nachgewiesen. So wurden z.B. die Ammonolyseprodukte (in Phenol) des Hemiporphyrzins aus 1,2-Dicyanbenzol und 1,4-Diaminobenzol per Dünnschichtchromatographie getrennt und deren R_F -Werte mit denen entsprechend synthetisierter Referenzsubstanzen (u.a. analog zu XXX, XXI und XXXII) verglichen. Diese wurden jedoch nicht charakterisiert, sondern als Reaktionsgemische verwendet¹²⁶⁾. Bei der Umsetzung von 1,2-Dicyanbenzol mit 1,4-Diaminobenzol¹²⁴⁾ oder 4,4'-Diaminodiphenyläther im Molverhältnis 2:1 in Methanol/Natriummethanolat konnten im Reaktionsgemisch massenspektroskopisch die analogen Zwischenstufen zu XXX und XXXII - jedoch nicht XXXI - massenspektroskopisch nachgewiesen werden¹²⁷⁾.

Gezielt synthetisiert und charakterisiert wurde bisher das 2,6-Bis-(1,3-diiminoisindolin-1-yl)pyridin (XXXII). Dieses entsteht durch Umsetzung von XXIX¹¹⁷⁾¹¹⁸⁾, von 1,2-Dicyanbenzol¹¹⁸⁾, von 1-Imino-3-methylisindolin¹²⁰⁾ oder Alkoxyiminoisindolin¹¹⁸⁾ mit DAP in Lösungsmitteln wie Methanol, Butanol oder Methanol/Natriummethanolat.

Dagegen sind XXX und XXXI noch nicht synthetisiert worden. Zum 3-(2-Amino-6-pyridylimino)-1-iminoisindolin (XXX) analoge Systeme



[82]

konnten z.B. durch Umsetzung von 1,3-Dimethyliminoisoindolin¹²¹⁾ oder 1-Imino-3-thioisoindolin¹²⁰⁾ mit DAP dargestellt werden. Dabei entstehen das N-Methyl-1-oxoderivat^{121) 122)} bzw. die 1-Imino-3-thioisoindolinverbindung¹²⁰⁾.

Als Modellsubstanz zu XXXI kann das 1,3-Diimino-bis-(2-pyridyl)isoindolin gelten, welches aus XXXIX und 2-Aminopyridin in Butanol zugänglich ist¹¹⁵⁾.

In dieser Arbeit erfolgte die Synthese von XXXII aus XXIX und DAP im Molverhältnis 2:1 in Methanol. Nach einer Reaktionszeit von 20 Stunden bei 70 °C wurde XXXII (als Hemihydrat) mit 85%iger Ausbeute in Form von gelben Nadeln erhalten (s. exp. Teil).

Bei einem Einsatz im Molverhältnis 1:1 sollte sich möglicherweise die Zweiereinheit XXX abfangen lassen. Dabei ist es wichtig, die Reaktion nicht bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung zu führen, da dann das Hemiporphyrazin XXXIII als Hauptprodukt entstehen wird. Auch bei diesem Ansatz wurde in Methanol 20 Stunden bei 70 °C gerührt, die entstandene Suspension heiß filtriert und der Rückstand ebenso wie das Filtrat aufgearbeitet. Das während der Reaktion ausgefallene gelbe Produkt wurde als XXXII identifiziert.

Nach dem Einengen des Filtrates im Vakuum auf die Hälfte des Lösungsmittelvolumens fielen beim Stehenlassen gelbe und derbe, rote Nadeln aus. Die beiden Kristallformen konnten durch manuelles Aussortieren getrennt und anschließend analysiert werden. Die gelbe Substanz stellt eine zweite Fraktion von XXXII dar.

Die roten Kristalle wurden aus Äthanol umkristallisiert und fielen dann in Form von gelb-roten Nadeln an. Durch spektroskopische Kontrolle konnte sichergestellt werden, daß durch die Umkristallisation keine weitergehende Reaktion stattgefunden hatte. Die analytischen Daten dieser Verbindung zeigten, daß 1,3-Bis-(2-amino-6-pyridyl)diiminoisindolin (XXXI) entstanden war.

Die anfallenden Filtrate wurden anschließend eingengt, in Äthanol aufgenommen und nochmals drei Tage am Rückfluß gekocht. Nunmehr fiel das Hemiporphyrazin als gelbe Verbindung an.

Somit ließen sich aus einem Ansatz in äquimolekularen Mengen drei der insgesamt vier Stufen der Makrocyclenbildung isolieren (Ausbeuten an XXXII: 61%; an XXXI: 3%; an XXXIII: 6.8% (s. exp. Teil)).

Unter analogen Bedingungen (Reaktionszeit 20 h; Methanol) fiel auch bei einem Einsatz von XXIX zu DAP im Molverhältnis 1:2 zunächst XXXII an. Aus dem Filtrat ließen sich wiederum bei vorsichtigem Einengen sowohl XXXII als auch XXXI gewinnen. Eine weitergehende Umsetzung der in den Filtraten verbliebenen Zwischenstufen bzw. Ausgangsverbindungen ergab XXXIII (Ausbeuten an XXXII: 11%; XXXI: 11% (s. exp. Teil)).

Ein Vergleich der beiden Ansätze im Verhältnis 1:1 und 1:2 zeigt,

daß bei Erhöhung der Konzentration an Diaminkomponente die Ausbeute an XXXI steigt, während die Bildung von XXXII unterdrückt wird. Daher wurde für einen weiteren Versuch ein Mengenverhältnis von 1:4 an XXIX zu DAP gewählt. Beim Erwärmen in Methanol lösen sich die Ausgangsverbindungen schnell auf. Nach einer Reaktionszeit von ca. vier Stunden fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich jedoch nach kurzer Zeit wieder auflöst. Nach ca. 20 Stunden bildet sich ein gelb-roter Niederschlag, der sich in der vorgegebenen Lösungsmittelmenge nicht mehr auflöst. Das Reaktionsgemisch wurde für diesen Versuch so lange gekocht, bis die Ammoniakentwicklung abgeklungen war (5 Tage). Die Analyse des Reaktionsproduktes zeigte, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen die Diaminzwischenstufe XXXI in sehr guter Ausbeute zugänglich ist (s. exp. Teil).

Das gelbe Produkt, das bei einem Ansatz im Molverhältnis 1:4 nach etwa vier Stunden ausfällt, kann aufgrund seiner Löslichkeitseigenschaften weder mit den Ausgangsverbindungen noch mit den bisher diskutierten Zwischenverbindungen XXXI und XXXII identisch sein. Es muß sich offenbar um eine reaktive Stufe handeln, die während längerer Reaktionszeiten umgesetzt wird.

Daher wurde in einem neuerlichen 1:4-Ansatz so lange in Methanol gekocht, bis sich dieser gelbe Niederschlag gebildet hatte, und sofort heiß filtriert. Die resultierende Verbindung ist gut in Methanol löslich und ihr ließ sich aufgrund der analytischen und spektroskopischen Daten die Struktur XXX zuordnen.

Somit konnten sämtliche postulierten reaktiven Zwischenstufen zur Hemiporphyrazinbildung aus 1,3-Diiminoisoindolin und 2,6-Diaminopyridin unter vergleichbaren Bedingungen dargestellt und isoliert werden.

Die Bildung von XXXIII bzw. der Vorstufen ist nach den durchgeführten Experimenten sowohl von den eingesetzten Mengenverhältnissen als auch von den Reaktionsgeschwindigkeiten der Einzelreaktionen in [8.2] abhängig. Nach dem ersten Kondensationsschritt zum 1-(2-Amino-6-pyridyl)-3-diiminoisoindolin (XXX) ist die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von XXXII bei einem Überschuß bzw. bei äquivalentem Anteil an Diaminkomponente sehr groß, sodaß XXXI nicht mehr oder nur stark untergeordnet gebildet wird. Die Stufe von XXX wird in jedem Fall durchlaufen, jedoch ist die Reaktivität des Diiminoisoindolins XXIX zu XXX offenbar wesentlich stärker ausgeprägt

als die des DAP zu XXX. Nur durch eine hohe Konzentration an DAP läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von XXXI aus XXX erhöhen, die - normalerweise schneller ablaufende - Reaktion zu XXXII unterdrücken und gleichzeitig die Isolierung von XXX ermöglichen.

8.2.2. SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG

Zur Diskussion der IR-Spektren (Tab. 8.1) wurden zum Vergleich die entsprechenden Daten des 1,3-Diiminoisindolins (XXIX) und des daraus durch Reaktion mit Anilin herstellbaren 1,3-Bis-(2-pyridyl)-diiminoisindolins^{115) 123)} hinzugezogen.

Im Vergleich zu XXIX werden für XXXII im Bereich $3500-2500\text{ cm}^{-1}$ gleiche Absorptionsmuster gefunden, die auf die Schwingungen der wasserstoffverbrückten (=NH)-Gruppierung zurückzuführen sind. Ähnliche Bandenmuster treten auch im Bereich $1700-1600\text{ cm}^{-1}$ auf, wobei für XXXII die (=NH)-Schwingungen als Schultern zwischen $1650-1700\text{ cm}^{-1}$ erscheinen (für XXIX bei 1700 cm^{-1}). Zusätzliche Aromatenbanden für einen trisubstituierten Aromaten (Pyridinrest) ergänzen die Interpretation.

Dagegen wird für XXXI unterhalb 3300 cm^{-1} keine intensive (=NH)-Absorption mehr gefunden. Die starken Banden zwischen $3430-3300\text{ cm}^{-1}$ legen die NH_2 -Valenzschwingung fest. Die Bande mittlerer Intensität bei 3210 cm^{-1} ist typisch für die NH-Gruppierung des Indolinrestes und wird daher auch in den Vergleichsspektren des XXIX (3200 cm^{-1}), des Anilinderivates (3250 cm^{-1}) und des Hemiporphyrins (3230 cm^{-1}) gefunden. Die (C-N)-Stretschwingungen treten in einem charakteristischen Bandenmuster bei 1300 (m) , 1270 (s) , 1245 (m) und $1220\text{ (m)}\text{ cm}^{-1}$ auf.

Das Spektrum der Zweiereinheit XXX zeigt im Bereich $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ sowohl Banden der NH_2 -Gruppe (3400 , 3320 cm^{-1}) als auch breite Absorptionen zwischen $3300-3000\text{ cm}^{-1}$ der (N-H)-Valenzschwingung. Die (=NH)-Deformationsschwingungen zeigen sich in einem breiten Maximum zwischen $1700-1600\text{ cm}^{-1}$. Der Einbau des Pyridinringes läßt sich durch die Banden bei 825 , 800 und 770 cm^{-1} sichern.

Tab. 8.1 IR-Daten der Verbindungen XXX, XXXI, XXXII, XXXIII und des 1,3-Bis-(2-pyridyl)-diiminoisindolins (in KBr)

Nr	N-H NH ₂	Aryl-H	N-H C=C C=N	Aryl-H	δ(N-H)
<u>XXXI</u>	3430 s 3380 s 3320 s 3300 s 3210 m	3050 w	1640 s 1630 s 1615 m 1590 s 1565 s 1555 s 1470 s 1455 s	805 m 795 s 785 m	705 m 685 m
Bis-(2-pyridyl)- derivat	3250 m	3050 w	1630 s 1610 m 1580 s 1555 s 1460 s	795 m 785 m 775 m	700 m 690 m
<u>XXXII</u>	3290 m 3100 - 2500 v (2980 s)	über- deckt	1630 s (breit) 1580 s 1555 s 1510 s 1470 m	820 m 795 m 770 m 760 m	700 s 680 w
<u>XXX</u>	3400 s 3320 s 3270 s 3210 - 3000 s (breit)	überdeckt	1670 - 1610 s (breit) 1590 s 1565 s	825 s 800 s 770 s	705 m 675 m
<u>XXXIII</u>	3230 m	3040 w	1690 s 1680 s 1605 m 1585 s 1555 s 1470 s	830 m 815 m 790 m 775 m 770 m	690 m 670 m

Die Elektronenstoßionisationsspektren der Verbindungen XXX, XXXI, XXXII und des Bis-(2-pyridyl)-derivates sind in Tab. 8.2 aufgeführt.

XXXI fragmentiert bevorzugt unter Abspaltung eines terminalen Aminopyridinrestes nach M-93→236 oder eines Diaminopyridinrestes nach M-108→221. Zusätzlich wird die Bildung dieser Fragmentionen gefunden, wobei m/e 93 den Basispeak darstellt. Die Abspaltung M-108 setzt eine H-Wanderung voraus, die aus der tautomeren Form des Moleküls erfolgen kann (s. [8.3]).

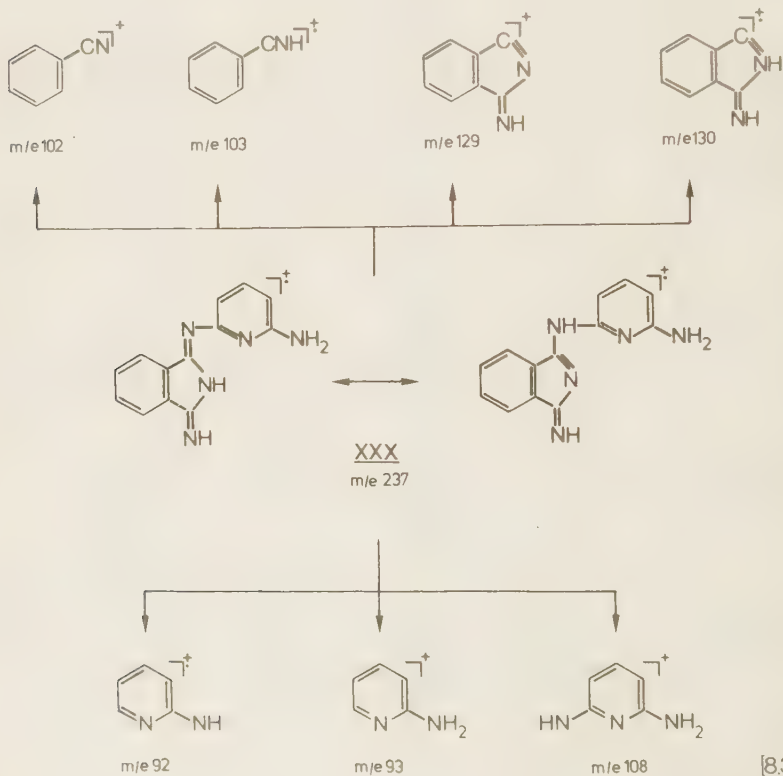
Tab. 8.2 Massenspektren des Bis-(2-pyridyl)-derivates und der Verbindungen XXX, XXXI, XXXII (s. a. [8.3])

<u>XXX</u>	237	236	135	130	129	109
%B	100	63.7	12.9	10.6	76.3	48.6
Zuordnung	M ⁺	M-H	M-102	M-107	M-108	M-128
m/e	108	103	102	93	92	76
%B	6.6	31.4	94.1	58.2	28	52
<u>XXXII</u>	365	364	237	236	219	130
%B	11.8	8.7	6.0	10.7	10.4	11.4
Zuordnung	M ⁺	M-H	M-128	M-129	236-HCN	
m/e	129	128	109	107	103	102
%B	86.5	10.0	32.4	10.9	27.9	55.0
m/e	93	92	76			
%B	56.0	19.8	38.0			
<u>XXXI</u>	329	328	237	236	221	129
%B	100	15.1	15.0	88.8	43.2	7.8
Zuordnung	M ⁺	M-H	M-92	M-93	M-108	
m/e	109	107	102	93		
%B	5.0	1.2	5.3	100		
Bis-(2-pyridyl)	299	298	221	206	129	102
%B	63.1	31.6	44.8	20.0	2.2	5.3
Zuordnung	M ⁺	M-H	M-78	M-93		
m/e	93	78				
%B	2.5	100				

Völlig analoge Fragmentierungswege mit M-78 und M-93 werden für das 1,3-Bis-(2-pyridyl)-diiminoisindolin gefunden. Demnach wird die Struktur von XXXI auch durch diesen MS-Vergleich bestätigt.

Für XXXII werden primär die Isoindolinreste angegriffen unter Ausbildung von M-129→236 und M-128→237. Mit hohen Intensitäten werden auch die entsprechenden Fragmentionen m/e 129 und m/e 128 gefunden.

Für XXX werden Konkurrenzreaktionen zwischen einer Fragmentierung des Aminopyridinrestes ($M-107 \rightarrow 130$, $M-108 \rightarrow 129$) und dem Angriff auf die Isoindolineinheit ($M-128 \rightarrow 109$) beobachtet, so daß das in [8.3] dargestellte Fragmentierungsschema für XXX angegeben werden kann.



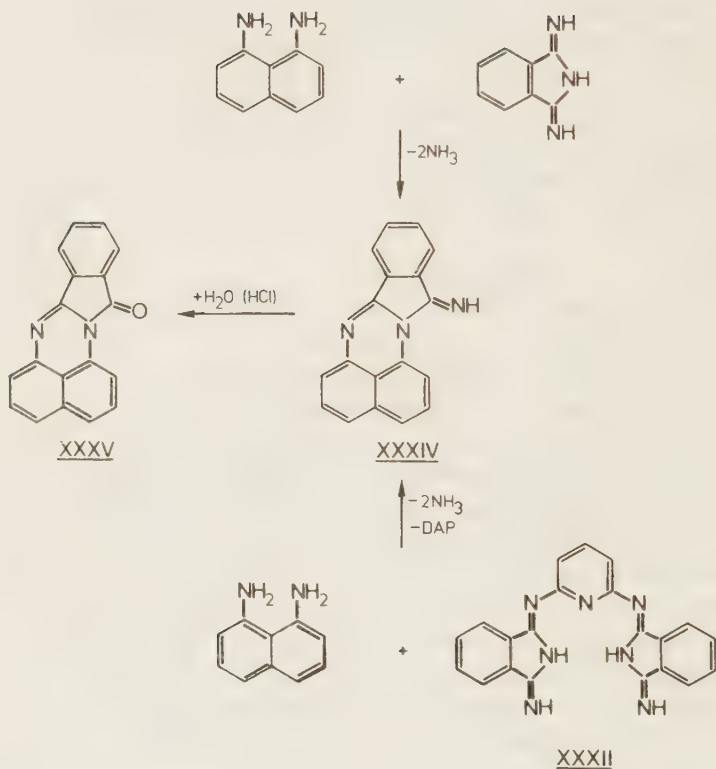
8.2.3. REAKTIONEN VON XXXII MIT DIAMINEN

Nach [8.2] ist durch Reaktion von XXXII mit 1,3-Diaminen ein Ringschluß zum Hemiporphyrazin XXXIII zu erreichen. Diese Umsetzung ist als direkter chemischer Nachweis für die Dreiereinheit anzusehen und wurde u.a. ausgenutzt, um unsymmetrisch aufgebaute Makrocyclen^{128) 133) 134) 135)} zu synthetisieren. Eine Umsetzung von XXXII mit einem 1,3-Diiminoisindolin ergibt ebenfalls einen Ringschluß zu Triisindolmakrocyclen, die als Phthalocyaninmodellssysteme von Interesse sind^{118) 128) 134) 136) 133)}.

Neben den spektroskopischen Methoden wurde in dieser Arbeit der Nachweis für XXXII durch Ringschlußreaktion mit DAP zu XXXIII in 1-Chlornaphthalin geführt (s. exp. Teil).

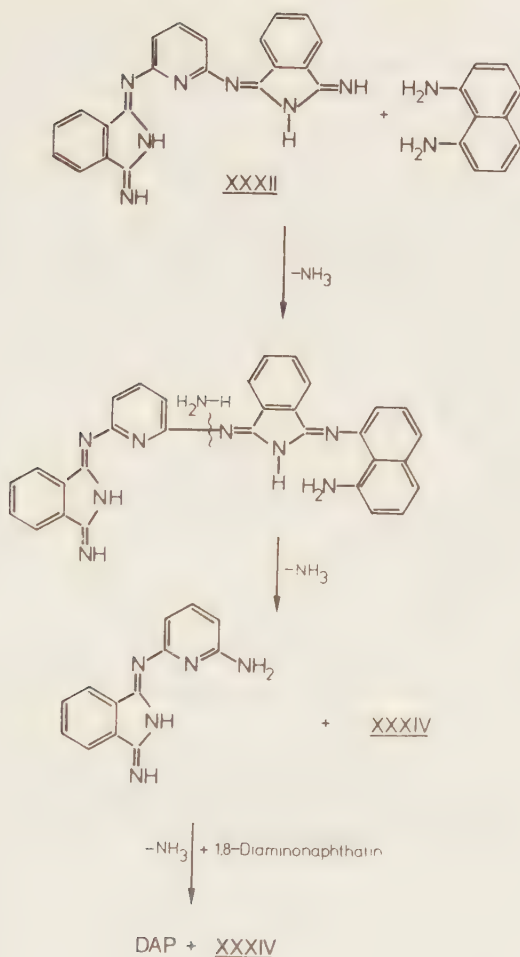
Neben dem zur Bildung von XXXIII sterisch geeigneten 2,6-Diaminopyridin wurde außerdem 1,8-Diaminonaphthalin mit XXXII umgesetzt. Bei der Reaktion von XXXII mit dem Diamin im Molverhältnis 1:2 in Äthanol in der Siedehitze fällt unter Ammoniakentwicklung ein dunkelroter Niederschlag aus. Nach dem Umkristallisieren aus DMSO resultieren orangefarbene Kristalle (XXXIV), deren Molgewicht massenspektroskopisch zu 269 ermittelt wurde. Demnach muß die Bildung eines makrocyclischen Systems ausgeschlossen werden. Weiterhin sollte eine Reaktion unter Spaltung von XXXII stattgefunden haben. Das IR-Spektrum von XXXIV weist starke Banden bei 3220 cm^{-1} und 1660 cm^{-1} auf, die auf eine exocyclische Imingruppierung deuten. Dies konnte durch Reaktion von XXXIV mit verdünnter Salzsäure nachgewiesen werden. Bei dieser Hydrolyse entstehen rote Nadelchen (XXXV) (Molmasse 270). Im IR-Spektrum von XXXV treten keine NH-Schwingungen mehr auf. Dagegen wird eine intensive Absorption der (C=O)-Valenzschwingung bei 1725 cm^{-1} beobachtet. Die UV-Spektren von XXXIV und XXXV sind fast identisch, d.h. der Grundkörper wird bei der Hydrolyse nicht angegriffen (s. exp. Teil).

Um nachzuweisen, daß XXXII bei der Umsetzung mit Diaminonaphthalin gespalten wird, wurde das Diamin mit 1,3-Diiminoisindolin in 1-Chlornaphthalin kondensiert. Die resultierende Substanz ist identisch mit XXXIV, die Hydrolyse mit Salzsäure ergab ebenfalls XXXV. Die Analyse der Reaktionsprodukte ergab, daß sich 12-Iminoisindol-[2.1-a]perimidin (XXXIV) bzw. 12-Oxoisindol[2.1-a]perimidin (XXXV) gebildet hatte, die durch Umsetzung von Diiminoisindolin bzw. Phthalsäureanhydrid mit 1,8-Diaminonaphthalin bereits synthetisiert wurden^{131) 138)} (s. [8.4]).



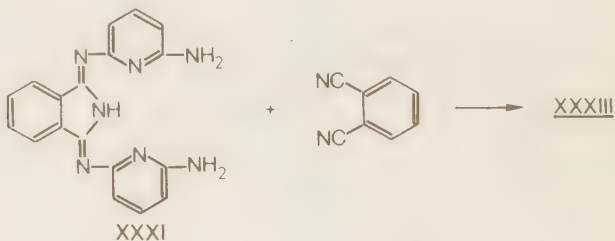
[84]

Somit ist die Spaltung von XXXII nachgewiesen. Ein Reaktionsmechanismus für diese Umsetzung zu XXXIV wird in [8.5] vorgeschlagen. Dazu wird zunächst eine Kondensation einer Aminogruppe des Perinaphthalins mit einer terminalen Iminogruppe in XXXII unter Ammoniakabspaltung angenommen. Die entstehende Base vermag nunmehr in einer Ammonolysereaktion die Bindung zwischen Pyridinkern und Isoindolineinheit hydrolytisch zu spalten. In einem zweiten Kondensationsschritt wird nochmals Ammoniak freigesetzt und es resultiert das Phthaloperin XXXIV. Die verbleibende Zweiereinheit (XXX in [8.2]) kann wiederum in einer analogen Reaktion mit dem Diamin umgesetzt werden. Die Reaktion beider Diiminoisoindoleinheiten in XXXII wird durch die Ausbeuten an XXXIV beim durchgeführten 1:2-



8.2.4. RINGSCHLUSSREAKTIONEN VON XXXI

Die Bildung von XXXI kann nach [8.2] durch Umsetzung mit Diiminoisindolinen zu symmetrisch und unsymmetrisch aufgebauten Makrocyclen nachgewiesen werden. Bei der Reaktion von XXXI mit 1,3-Diiminoisindolin (XXIX) in Äthanol entsteht unter Ammoniakentwicklung das Hemiporphyrazin XXXIII. Auch mit 1,2-Dicyanbenzol konnte nach [8.6] ein Ringschluß erreicht werden. Beide Synthesen liefern unter den gewählten Bedingungen den Makrocyclus in relativ geringen Ausbeuten und in langsam ablaufenden Reaktionen (s. exp. Teil).



[8.6]

Die Umsetzung des Diiminoisindolins mit XXXI ist als Modellreaktion zur Bildung eines bicyclischen Hemiporphyrazins anzusehen, wenn anstelle der Diiminoverbindung eine - bezüglich der Ringschlußreaktion - bifunktionelle Verbindung eingesetzt wird.

Die Umsetzung des Ammoniak-anlagerungsproduktes des Tetracyanbenzols mit XXXI scheiterte bisher an der geringen Löslichkeit des Tetraimins.

9. EXPERIMENTELLER TEIL

Reaktionen des Diaminomaleonitrils (DMD) mit Aldehyden zu den Schiff-schen Basen I und II (s. Tab. 3.1 und 3.2)

Methode A

N-(4-Pyridylen)-diaminomaleonitril (I.4)

1.07 g (10 mmol) Pyridin-4-aldehyd und 1.08 g (10 mmol) DMD wurden in 150 ml Äthanol 1.5 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde heiß filtriert und der dunkelbraune Rückstand (nicht umgesetztes DMD) gründlich mit Äthanol gewaschen. Die Filtrate wurden eingeeengt und die resultierende gelbe Verbindung mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Anschließend wurde über P_2O_5 i. Vak. bei 90 °C getrocknet. Ausb. 1.06 g (54%).

Methode B

N-(3,4,5-Trimethoxybenzyliden)-diaminomaleonitril (I.25)

1.96 g (10 mmol) 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd und 1.08 g (10 mmol) DMD wurden in Eisessig 3 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen fielen dunkelbraune Kristalle aus, die aus wässr. Äthanol mit Aktivkohle umkristallisiert wurden. Es resultierten gelbe Nadeln, die über P_2O_5 i. Vak. bei 90 °C getrocknet wurden. Ausb. 1.66 g (58%).

Methode C

N-(9-Anthryliden)-diaminomaleonitril (I.3)

2.06 g (10 mmol) Anthracen-9-aldehyd wurden bei 60 °C in Äthanol gelöst. Nach Zugabe von einem Tropfen konz. Schwefelsäure wurden 1.08 g (10 mmol) DMD zugefügt und 0.5 h unter Rühren gekocht. Nach kurzer Reaktionszeit begann die Kristallisation von I.3. Anschließend wurde heiß filtriert und der Niederschlag aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Die orangefarbenen Nadeln wurden über P_2O_5 i. Vak. bei 100 °C getrocknet. Ausb. 2.46 g (83%).

N-(2-Aminobenzyliden)-diaminomaleonitril (I.40)

0.3 g 2-Aminobenzaldehyd wurden in 250 ml Äthanol in der Kälte gelöst. Der unlösliche Anteil wurde abfiltriert, i. Vak. getrocknet und zurückgewogen (0.011 g).

Eine Suspension von 0.5 g (4.6 mmol) DMD in 100 ml Äthanol wurde mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. In diese Suspension wurde über zwei Stunden unter kräftigem Rühren die - wie oben beschrieben hergestellte - äthanolische Lösung von 0.289 g (2.4 mmol) 2-Aminobenzaldehyd langsam zugetropft. Anschlie-

ßend wurde 0.5 h unter Rühren gekocht, heiß filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde aus wässrigem Äthanol mit Aktivkohle umkristallisiert. Nach dem Trocknen über P_2O_5 i. Vak. resultierten gelbe Nadeln.
Ausb. 0.33 g (65%).

N-(4-Aminobenzyliden)-diaminomaleonitril (I.41)

0.6 g technisches 4-Aminobenzaldehyd und 0.6 g (5.6 mmol) DMD wurden in 250 ml Äthanol suspendiert und 0.5 h bei 70 °C gehalten. Anschließend wurden zwei Tropfen Schwefelsäure zugesetzt, wobei sich die Reaktionslösung sofort rot färbte. Anschließend wurde nochmals 0.75 h am Rückfluß gekocht und heiß filtriert. Das Filtrat wurde eingengt und der gelbe Rückstand mehrmals aus wässrigem Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.17 g an I.41.

N-(Benzyliden- d_5)-diaminomaleonitril (I.1.d₅)

1.1g (1 mmol) Benzaldehyd- d_5 und 1.1 g (1 mmol) DMD wurden in Äthanol mit Schwefelsäure als Katalysator bei 80 °C 0.5 h kondensiert. Anschließend wurde i. Vak. auf die Hälfte der Lösungsmittelmenge eingengt, mit Wasser angefällt und der gelbe Niederschlag aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Es resultierten farblose Nadeln. Ausb. 1.65 g (82%).

$C_{11}H_3D_5N_4$ (201) Ber. C 65.65 N 27.84 Gef. C 65.26 N 27.52

N-(Benzyliden- d_1)-diaminomaleonitril (I.1.d₁)

Das Bisulfitaddukt des Benzaldehyd- d_1 wurde analog K.B. WIBERG³⁶) dargestellt. Zur Abtrennung von restlichem Benzil wurde das Salz mehrfach mit Äther digeriert. Danach wurden zu 0.89 g (5 mmol) Bisulfitaddukt 100 ml 30%iger Sodalösung gegeben. Nach Auflösung des Salzes wurde 0.25 h gerührt und die Lösung mit insgesamt 300 ml Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand (Benzaldehyd- d_1) wurde in Äthanol aufgenommen und analog wie Benzaldehyd- d_5 mit 0.6 g (5.5 mmol) DMD kondensiert und aufgearbeitet. Ausb. 0.4 g (41%) an I.1.d₁

$C_{11}H_7DN_4$ (197) Ber. C 67.01 N 28.43 Gef. C 67.32 N 28.10

Deuterierung der Aminogruppe in I.1

0.04 g I.1 wurden mit 5 ml Methanol- d_1 (CH_3OD) für 0.25 h unter Rühren auf 50 °C erwärmt und anschließend i. Vak. eingedampft. Dieses Verfahren wurde insgesamt viermal wiederholt (s. Kap. 3.2.3.1.)

Die in Kap. 3.1. aufgeführten Verbindungen I und II wurden analog zu den beschriebenen Syntheseverfahren dargestellt. Die Reaktionsbedingungen und verwendeten Synthesemethoden sind den Tab. 3.1 und 3.2 zu entnehmen.

Darstellung der 4,5-Dicyanimidazolderivate III (analytische Daten s. Tab. 4.1)

4,5-Dicyan-2-phenylimidazol (III.1)

1.96 g (10 mmol) N-(Benzyliden)-diaminomaleonitril (I.1) und 4.8 g (ca. 10 mmol) Blei-(IV)-acetat wurden in Eisessig gelöst und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und abfiltriert. Nach dem Umkristallisieren des Rückstandes aus wässrigem Äthanol resultierten farblose Nadeln, die i. Vak. über P_2O_5 bei 80 °C getrocknet wurden. Ausb. 1.2 g (62%).

Für einen analogen Ansatz bei einer Reaktionszeit von 12 h wurden 1.51 g (78%) III.1 erhalten.

Die Verbindungen III.2-4, 6 und 7 wurden analog dargestellt (Reaktionszeit 12 h).

Direktsynthese von III.5 aus DMD und 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd

4,5-Dicyan-2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-imidazol (III.5)

2.86 g (10 mmol) 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd wurden in 150 ml Eisessig gelöst, 1.08 g (10 mmol) DMD zugefügt und 2 h bei 110 °C kondensiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und nach Zugabe von 4.8 g (ca. 10 mmol) Blei-(IV)-acetat wurde 12 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Nach Umkristallisation aus Äthanol/Wasser unter Zusatz von Aktivkohle resultierten farblose Nadeln, die über P_2O_5 i. Vak. bei 80 °C getrocknet wurden. Ausb. 1.28 g (45%).

Reaktionen der Schiffischen Basen I mit Acetanhydrid (analytische Daten s. Tab. 5.1)

N-Acetyl-N'-(3,4,5-trimethoxybenzyliden)-diaminomaleonitril (V.6)

0.4 g (1,4 mmol) N-(3,4,5-Trimethoxybenzyliden)-diaminomaleonitril (I.25) wurden in 15 ml Acetanhydrid bei 60 °C gelöst und anschlie-

Send 1 h bei 120-130 °C gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Es resultierten gelbe Nadeln von V.6, die bei 90 °C i. Vak. über P_2O_5 getrocknet wurden. Ausb. 0.23 g (51%).

Die Darstellung der Verbindungen V.1 - V.10 erfolgte analog mit den in Tab. 5.1 angegebenen Reaktionsbedingungen.

In einem zweiten Ansatz wurde wie oben verfahren. Jedoch wurde die Reaktionszeit auf 2 h verlängert. Nach Abdestillation des Lösungsmittels wurde ebenfalls aus Äthanol umkristallisiert. Die ausfallenden gelben Nadeln von V.6 (0.09 g (20%)) wurden abfiltriert und das Filtrat eingeeengt i. Vak.. Die dabei ausfallende farblose Verbindung wurde mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Es ergaben sich farblose Nadeln von IV.1. Ausb. 0.29 g (55%).

1,3-Diacetyl-4,5-dicyan-2-(4-nitrophenyl)-4-imidazolin (IV.2)
(s. Tab. 5.1)

0.54 g (2.2 mmol) I.12 (N-(4-Nitrobenzyliden)-diaminomaleonitril) wurde mit 25 ml Acetanhydrid versetzt und auf 110 °C erwärmt, wobei I.12 in Lösung ging. Dann wurde bei 120-130 °C 3 h gerührt. Nach Entfernung des Acetanhydrids i. Vak. wurde der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Die hellgelben Nadeln von IV.2 wurden über P_2O_5 i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.3 g (41%).

Die Darstellung der übrigen N,N'-Diacetylimidazoline IV erfolgte analog (Tab. 5.1).

Darstellung der symmetrischen N_2O_2 -Komplexe XVIII.Mt
(s. Reaktionsschema [6.5], Tab. 6.1)

Beispiel für Weg A in Äthanol

XVIII.1.Cu

1.99 g Kupfer(II)acetat-monohydrat (10 mmol) wurden in der Hitze in Äthanol gelöst und in eine Lösung von 2.44 g (20 mmol) Salicylaldehyd einfiltriert. Nach Einfiltrieren einer Lösung von 1.08 g (10 mmol) DMD in Äthanol wurde für 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Danach wurde heiß filtriert, der schwarz-braune Rückstand gründlich mit Aceton gewaschen, die vereinigten Filtrate zur Trockne eingedampft, mit Aceton aufgenommen und mit Wasser angefällt. Der rote Niederschlag wurde abfiltriert und über P_2O_5 i. Vak. bei 100 °C getrocknet. Ausb. 0.06 g (2%).

Beispiel für Weg B in Äthanol

XVII.1.Cu

0.31 g (1 mmol) des Koordinationschelates aus Salicylaldehyd und Kupfer(II)acetat (XIX.Cu) wurden in Äthanol suspendiert und zum Sieden erhitzt. In diese Suspension wurde eine Lösung von 0.11g (1 mmol) DMD in Äthanol einfiltriert und 3 h gekocht. Dann wurde heiß filtriert und wie für Weg A beschrieben aufgearbeitet.

Ausb. 0.05 g (10%).

Beispiel für Weg C in Äthanol

XVIII.1.Cu

0.53 g (2.5 mmol) N-(2-Hydroxybenzyliden)-diaminomaleonitril (I.29) wurden heiß in Äthanol gelöst. Anschließend wurde eine heiße alkoholische Lösung von 1.0 g (2 mmol) Kupfer(II)acetat-monohydrat einfiltriert und 0.61 g (5 mmol) Salicylaldehyd in 20 ml Äthanol zugegeben. Es wurde 0.25 h am Rückfluß gekocht, heiß filtriert und der braune Rückstand mit Aceton ausgewaschen. Die Filtrate wurden vereinigt und eingengt und XVIII.1.Cu isoliert. Ausb. 0.085 g (9%). Der braune Rückstand wurde als N_2O -Chelat IX.Cu identifiziert. Ausb. 0.5 g (73% bezogen auf IX.Cu).

Beispiel für Weg D in Äthanol

XVIII.1.Cu

0.21 g (1 mmol) N-(2-Hydroxybenzyliden)-diaminomaleonitril (I.29) wurden in der Siedehitze in Äthanol gelöst und 0.31 g (1 mmol) des Koordinationschelates XIX.Cu (als Festkörper) zugegeben. Die Lösung färbte sich sofort braun. Während des 3 stündigen Kochens schlägt die Farbe der Lösung langsam nach rot-braun um. Anschließend wurde heiß filtriert und wie oben aufgearbeitet.

Ausb. 0.01 g (3%).

Der braune Rückstand besteht wiederum aus IX.Cu. Ausb. 0.24 g. (88% bezogen auf IX.Cu).

Beispiel für Weg C in Äthanol/Eisessig

XVIII.1.Cu

0.21 g (1 mmol) I.29 wurden in 100 ml Äthanol und 50 ml Eisessig in der Siedehitze gelöst, 0.12 g (1 mmol) Salicylaldehyd zugegeben und eine heiße Lösung von 0.2 g (1 mmol) Kupfer(II)acetat-monohydrat in 60 ml Eisessig zufiltriert. Das Gemisch wurde 2 h gekocht, heiß filtriert und die roten Kristalle mit Wasser und Äthanol gewaschen. Ausb. 0.32 g (85%).

XVIII.1.Co nach Weg C in Äthanol

0.64 g (2.6 mmol) Kobalt(II)acetat-tetrahydrat wurden in 50 ml Äthanol suspendiert und aufgeköcht. Die heiße Suspension wurde zu einer Lösung von 1.0 g (8.2 mmol) Salicylaldehyd in 30 ml Äthanol gegeben und eine heiße Lösung von 0.53 g (2.5 mmol) I.29 in Äthanol einfiltriert. Die Lösung wurde sofort dunkelrot und nach 0.5 h fallen beim Abkühlen dunkel-violette Nadeln aus, die mit Wasser und Äthanol gewaschen und über P_2O_5 i. Vak. bei 100 °C getrocknet wurden. Ausb. 0.34 g (37%).

Beispiele für Weg E

XVIII.2.Ni

0.36 g (2 mmol) 2,4-Dimethoxysalicylaldehyd wurden in 80 ml Äthanol und 40 ml Eisessig heiß gelöst. Zur Lösung wurde - nach Zugabe von einem Tropfen Schwefelsäure - 0.22 g (2 mmol) DMD gegeben und anschließend 0.75 h gekocht. Danach wurde heiß filtriert, um vom nicht umgesetzten DMD zu befreien. Das Filtrat wurde mit 0.5 g (2 mmol) Nickel(II)acetat-tetrahydrat (heiß gelöst in Äthanol) versetzt und nochmals 1.5 h gekocht. Dabei fallen rote Nadeln aus, die heiß abfiltriert und gründlich mit Wasser und Äthanol gewaschen wurden. Beim Erkalten fiel aus dem Filtrat eine zweite Fraktion aus. Zur Reinigung wurde in wenig DMSO gelöst und die Lösung in Äthanol einfiltriert. Der entstehende Niederschlag wurde mit Äthanol und wenig Aceton gewaschen und über P_2O_5 i. Vak. bei 100 °C getrocknet. Ausbeute 0.57 g (58%).

Analog wurden dargestellt: XVIII.1.Ni, XVIII.3.Ni

XVIII.2.Cu

Das Cu-Chelat wurde analog zu XVIII.2.Ni dargestellt. Jedoch wurde nach Abtrennung des nicht umgesetzten DMD der Aldehyd und das Kupferacetat jeweils als Festkörper zugesetzt. Anschließend wurde 2 h gekocht, der rote Niederschlag abfiltriert, mit Wasser, Äthanol und Aceton gewaschen und über P_2O_5 getrocknet bei 100 °C. Ausb. 0.88 g (88%, Ansatz wie bei XVIII.2.Ni)

XVIII.2.Co

0.18 g (1 mmol) Aldehyd wurden in 60 ml Äthanol und 20 ml Eisessig gelöst und mit 0.11 g (1 mmol) DMD unter Säurekatalyse 0.75 h kondensiert. Nach Abfiltrieren wurde eine heiße Suspension von 0.18g

(1 mmol) Aldehyd und 0.25 g (1 mmol) Kobalt(II)acetat-monohydrat zugefügt und 2 h gekocht. Aus der Lösung fällt ein dunkelblauer Festkörper aus, der nach dem Waschen mit Äthanol und wenig Aceton über P_2O_5 i. Vak. getrocknet wurde. Ausb. 0.22 g (41%).

XVIII.3.Cu nach Weg E in Eisessig/Äthanol

0.2 g (1 mmol) 5-Bromsalicylaldehyd und 0.11 g (1 mmol) DMD wurden in Eisessig 1 h unter Säurekatalyse kondensiert. Anschließend wurden 0.2 g (1 mmol) 5-Bromsalicylaldehyd hinzugegeben und eine äthanolische Lösung von 0.2 g (1 mmol) Kupfer(II)acetat-monohydrat einfiltriert. Nach 1.5 stündigem Erhitzen wurde filtriert, mit Wasser, Äthanol und Aceton gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.49 g (91%).

XVIII.3.Co nach Weg in Eisessig

Die Synthese erfolgte analog wie bei XVIII.3.Cu mit Kobalt(II)acetat, welches der Lösung in fester Form zugegeben wurde. Nach 2 h wurde filtriert. Da der Kobaltkomplex in Eisessig gut löslich ist, wurde i. Vak. eingedampft, der ausfallende Niederschlag abfiltriert, mit Äthanol und wenig Aceton gewaschen und der dunkelblaue Festkörper i. Vak. bei 100 °C getrocknet. Ausb. 0.13 g (24%).

XVIII.3.Co nach Weg C in Äthanol/Eisessig

0.29 g (1 mmol) N-(5-Brom-2-hydroxybenzyliden)-diaminomaleonitril (I.33) wurden in Eisessig/Äthanol (1:5) in der Siedehitze gelöst und 0.2 g (1 mmol) Bromsalicylaldehyd zugegeben. Anschließend wurde 0.25 g (1 mmol) Kobalt(II)acetat-tetrahydrat der Lösung zugefügt und 3 h gekocht. Die blau-violette Lösung wurde heiß filtriert, der Niederschlag mit Wasser, Alkohol und wenig Aceton gewaschen und getrocknet. Aus dem Filtrat fällt auf Wasserzusatz eine zweite Fraktion aus. Ausb. 0.28 g (53%).

XVIII.4.Co nach Weg E in Äthanol

0.086 g (0.5 mmol) 2-Hydroxynaphthalinaldehyd-1 wurden in Äthanol gelöst, mit 0.05 g (0.5 mmol) DMD unter Säurekatalyse 0.75 h kondensiert und durch Filtrieren vom nicht umgesetzten DMD befreit. In das Filtrat wurde eine alkoholische Lösung von 0.086 g (0.5 mmol) Aldehyd gegeben und anschließend mit 0.125 g (0.5 mmol) Kobaltacetat versetzt. Die rote Lösung wurde für 1 h gekocht, heiß filtriert, der Rückstand mit Wasser, Äthanol und wenig Aceton gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.18 g (76%).

XVIII.4.Ni

0.34 g (2 mmol) 2-Hydroxynaphthalinaldehyd-1 wurden in 120 ml Eisessig/Äthanol (1:2) gelöst, mit 0.22 g (2 mmol) DMD und einem Tropfen Schwefelsäure versetzt und 0.75 h in der Siedehitze kondensiert. Anschließend wurde heiß filtriert. In das Filtrat wurde zunächst eine heiße Lösung von 0.5 g (2 mmol) Nickel(II)acetat-tetrahydrat einfiltriert. Dann wurde 0.34 g (2 mmol) 2-Hydroxynaphthalinaldehyd-1 zugegeben und das Gemisch 1.5 h gekocht. Die violetten Nadeln wurden abfiltriert, mit Wasser, Äthanol und wenig Aceton gewaschen. Zur Reinigung wurden die Nadeln in wenig DMSO suspendiert, die Suspension wurde heiß filtriert in eine Vorlage mit Äthanol, der entstehende Niederschlag mit Äthanol und Aceton gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.59 g (62%).

XVIII.4.Cu

0.086 g (0.5 mmol) 2-Hydroxynaphthalinaldehyd-1 und 0.05 g (0.5 mmol) DMD wurden wie für XVIII.4.Ni beschrieben unter Säurekatalyse kondensiert. Nach dem Abfiltrieren des verbliebenen DMD wurde mit 0.086 g (0.5 mmol) Aldehyd (in fester Form) versetzt und das Gemisch bis zur vollständigen Auflösung des Aldehyds erwärmt. Dann wurde 0.1 g (0.5 mmol) festes Kupfer(II)acetat-tetrahydrat zugegeben und 2 h gekocht. Dann wurde heiß filtriert, der Niederschlag mit Wasser, Äthanol und Aceton gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.15 g (63%).

Synthese der unsymmetrisch aufgebauten Chelate XVIII.5.Mt - XVIII.10.Mt nach Weg C (s. Schema [6.6] und Tab. 6.1).

XVIII.9.Ni

0.4 g (1.53 mmol) N-(2-Hydroxynaphthyliden)-diaminomaleonitril (I.32) wurden in 100 ml Äthanol und 30 ml Eisessig in der Siedehitze gelöst. In die Lösung wurde eine äthanolische Lösung von 0.38 g (1.53 mmol) Nickel(II)acetat-tetrahydrat einfiltriert. Dazu wurde eine Lösung von 0.28 g (1.53 mmol) 2,4-Dimethoxysalicylaldehyd (in Äthanol) gegeben und 1.5 h gekocht. Anschließend wurde heiß filtriert und der rot-braune Rückstand mit Äthanol und Aceton gewaschen. Aus dem Filtrat fällt beim Abkühlen eine zweite Fraktion aus, die wie oben aufgearbeitet wurde. Anschließend wurde über P_2O_5 i. Vak. bei 100 °C getrocknet. Ausb. 0.5 g (68%).

Diese Vorschrift ist zur Darstellung der unsymmetrisch aufgebauten Metallkomplexfarbstoffe allgemein verwendbar. Sie kann noch leicht variiert werden:

1.) Die Schiffssche Base I wird in Äthanol gelöst, der entsprechende Aldehyd zugegeben und u.U. erwärmt, bis die Komponenten gelöst sind. Anschließend wird das Metallsalz in Eisessig gelöst, zufiltriert und 1 h gekocht. Aufarbeitung wie oben beschrieben.

2) Die Schiffssche Base I wird in Eisessig/Äthanol (1:2) gelöst, der Aldehyd zugegeben und bis zur Auflösung erwärmt. Anschließend wird das Metallsalz ebenfalls in fester Form zugefügt und das Gemisch 1 h am Rückfluß gekocht. Aufarbeitung wie oben.

Analog zu den allgemein gültigen Arbeitsvorschriften wurden die unsymmetrisch aufgebauten Chelate aus den folgenden Ausgangsverbindungen synthetisiert:

Nr.	Azomethin <u>I</u>	Aldehydkomponente
<u>XVIII.5.Ni</u>	<u>I.34</u>	Salicylaldehyd
<u>XVIII.5.Cu</u>	<u>I.29</u>	2,4-Dimethoxysalicylaldehyd
<u>XVIII.6.Ni</u>	<u>I.29</u>	5-Bromsalicylaldehyd
<u>XVIII.7.Ni</u>	<u>I.32</u>	Salicylaldehyd
<u>XVIII.8.Ni</u>	<u>I.34</u>	5-Bromsalicylaldehyd
<u>XVIII.9.Ni</u>	<u>I.32</u>	2,4-Dimethoxysalicylaldehyd
<u>XVIII.10.Ni</u>	<u>I.32</u>	5-Bromsalicylaldehyd

Experimentelle Daten zu den Austauschreaktionen nach [6.7], [6.8] und [6.9] (S. 144 ff)

0.21 g (1 mmol) I.29 (N-(2-Hydroxybenzyliden)-diaminomaleonitril) und 0.15 g (1 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd wurden in Äthanol/Eisessig (2:1) in der Wärme gelöst. Anschließend wurde eine heiße Lösung von 0.25 g (1 mmol) Nickel(II)acetat-tetrahydrat in Eisessig eingefiltriert und 2 h am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen fielen rotviolette Nadeln des symmetrischen Komplexes XVIII.1.Ni aus. Nach dem Abfiltrieren wurde mit Wasser, Äthanol und Aceton gewaschen und über P_2O_5 i. Vak. bei 100 °C getrocknet. Ausb. an XVIII.1.Ni: 0.04 g (11%).

Das Filtrat wurde mit Wasser versetzt und die dabei ausfallende gelbe Verbindung aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Die analytischen und spektroskopischen Daten belegten die Entstehung von

N-(4-Nitrobenzyliden)-diaminomaleonitril (I.12). Ausb. 0.07 g (29%, bezogen auf vollständigen Umsatz von I.29 zu I.12).

Analog wurde verfahren bei der Umsetzung von I.29 mit

- | | |
|---|----------------------------------|
| 1.) 2-Nitrobenzaldehyd + Ni ²⁺ : | Ausb. an <u>XVIII.1.Ni</u> : 22% |
| | Ausb. an <u>I.10</u> : 38% |
| 2.) 4-Dimethylaminobenzaldehyd + Ni ²⁺ : | Ausb. an <u>XVIII.1.Ni</u> : 22% |
| 3.) 2-Methoxybenzaldehyd + Ni ²⁺ : | Ausb. an <u>XVIII.1.Ni</u> : 20% |
| 4.) Ni ²⁺ : | Ausb. an <u>XVIII.1.Ni</u> : 20% |

0.24 g (1 mmol) N-(4-Nitrobenzyliden)-diaminomaleonitril (I.12) wurden in Äthanol/Eisessig (2:1) in der Wärme gelöst und 0.24 g (2 mmol) Salicylaldehyd zugegeben. Anschließend wurde eine Lösung von 0.25 g (1 mmol) Nickel(II)acetat-tetrahydrat in Eisessig einfiltriert und das Gemisch 4 h am Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fielen Nadeln von XVIII.1.Ni an, die mit Wasser, Äthanol und Aceton gewaschen wurden. Nach dem Trocknen über P₂O₅ i. Vak. bei 100 °C resultierten 0.21 g (56%).

Analog wurde verfahren bei der Umsetzung von Salicylaldehyd mit

- 1.) N-(4-Dimethylaminobenzyliden)-diaminomaleonitril (I.39)
Ausb. an XVIII.1.Ni: 52%
- 2.) N-(Benzyliden)-diaminomaleonitril (I.1)
Ausb. an XVIII.1.Ni: 49%

Synthese des N₂O₂-Chelates XXII.Cu (Tab. 6.1, Schema [6.10], s. S. 155)

0.32 g (2 mmol) 2,3-Dicyan-5,6-diaminopyrazin wurden in 100 ml Äthanol in der Wärme gelöst und nach Zugabe von 0.61 g (5 mmol) Salicylaldehyd 5 h gekocht. Zur heißen Lösung wurden 0.4 g (2 mmol) Kupfer(II)acetat-monohydrat gegeben und nochmals 0.5 h am Rückfluß unter Rühren gekocht. Dabei bildete sich ein roter Niederschlag, der heiß abgesaugt wurde. Aus dem Filtrat fielen rote Nadelchen aus beim Erkalten. Beide Fraktionen waren identisch. Nach Auswaschen mit Äthanol wurde bei 100 °C i. Vak. über P₂O₅ getrocknet. Ausb. 0.24 g (28%).

Synthese des N-(2-Hydroxybenzyliden)-2-cyananilin (XV) nach Schema [6.4] auf S. 138.

1.18 g (10 mmol) 2-Aminobenzonitril und 1.22 g (10 mmol) Salicylaldehyd wurden in 100 ml Äthanol 2 h kondensiert. Anschließend

wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus wässrigem Äthanol umkristallisiert. Die gelben Nadeln wurden über P_2O_5 bei Raumtemperatur i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.45 g (65%).

Schmp. 91 °C.

IR: s. Tab. 6.2.1. (S. 162)

1H -NMR (DMSO- d_6): δ (ppm) = 12.35 (s, 1 H; OH (D_2O -Austausch))
 = 9.14 (s, 1 H; =CH)
 = 8.00 - 7.68 (m, 4 H; Aromat)
 = 7.62 - 7.42 (m, 2 H; Aromat)
 = 7.14 - 6.97 (m, 2 H; Aromat).

UV (DMSO): λ [nm] (lg e): 347 (4.02)
 320 (4.02)
 305 (4.09)
 282 (4.12)
 222 (4.55)
 218 (4.53).

MS (70 eV): m/e 222 (100%, M^+), 221 (36.5%), 194 (18%), 193 (21%),
 168 (16%), 167 (8%), 129 (15%), 120 (28%),
 103 (19%), 102 (30%), 76 (17%).

Analyse: $C_{14}H_{10}N_2O$ (222.3) Ber. C 75.66 H 4.54 N 12.60
 Gef. C 75.38 H 4.68 N 12.63

Darstellung der Metallkomplexe XV.Mt

XV.Ni

0.22 g (1 mmol) XV wurden in Äthanol gelöst, 0.25 g (1 mmol) Nickel(II)acetat dazugegeben und 2 h gekocht. Die schon nach kurzer Zeit Reaktionszeit ausfallenden Kristalle wurden abfiltriert, mit Wasser und Äthanol gewaschen und über P_2O_5 i. Vak. bei 100 °C getrocknet. Es resultierten gelb-grüne Kristalle des NO-Chelates. Ausb. 0.18 g (72%).

IR: s. Tab. 6.2.1. (S. 162).

Analyse: $C_{28}H_{18}N_4O_2Ni$	Mol.-Masse	C	H	N
Ber.	501.2	67.10	3.63	11.18
Gef.	501.0	67.46	3.85	11.27

XV.Cu

Die Synthese von XV.Cu erfolgte analog zur Darstellung von XV.Ni. Es resultierten gelbe Kristalle. Ausb. 78%.

IR: s. Tab. 6.2.1. (S. 162).

Analyse: $C_{28}H_{18}N_4O_2Cu$	Mol.-Masse	C	H	N
Ber.	506.2	66.46	3.59	11.07
Gef.	506.0	66.52	3.72	10.88

Synthese der Modellverbindungen XXIII und XXIV und der Nickelchelat XXIII.Ni und XXIV.Ni (s. S. 156 [Literatur s. Kap. 6.1.]).

0.8 g (10 mmol) 1,2-Diaminoäthan wurden in 100 ml Äthanol gelöst, mit 2,4 g (20 mmol) Salicylaldehyd versetzt und die Lösung 1 h am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen resultierten gelbe Plättchen, die abfiltriert und über P_2O_5 i. Vak. getrocknet wurden. Ausb. 2 g (75%) an XXIII.

XXIII.Ni

In das Filtrat (nach Abtrennung von XXIII) wurden 0.75 g (3 mmol) Nickel(II)acetat (gelöst in Eisessig) zuzufiltriert. Das Reaktionsgemisch färbte sich sofort rot. Dann wurde 4 h gekocht und langsam erkalten lassen. Dabei fallen lange, rote Nadeln von XXIII.Ni aus, die abfiltriert und mit Wasser und Äthanol gewaschen wurden. Die rote Substanz wurde beim Trocknen über P_2O_5 i. Vak. bei 90 °C orangefarben. Ausb. 0.6 g (72% bezogen auf den restlichen Umsatz).

Analyse:	Mol.-Masse	C	H	N
<u>XXIII</u> $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Ber. 268.3	71.62	6.01	10.44
	Gef. 268.0	71.42	5.98	9.98

<u>XXIII.Ni</u> $C_{16}H_{14}N_2O_2Ni$				
	Beř. 325.0	59.13	4.34	8.62
	Gef. 325.0	59.08	4.51	8.44

UV (DMSO): λ [nm] (lg e):

<u>XXIII</u>	317 (3.92)
	258 (4.32)

XXIII.Ni s. Tab. 6.3 (S. 165)

1H -NMR (DMSO- d_6): δ (ppm):

<u>XXIII</u>	13.40	(s, 2 H; OH (D_2O -Austausch))
	8.59	(s, 2 H; =CH)
	7.26 - 7.02	(m, 4 H; Aromat)
	6.76 - 6.60	(m, 4 H; Aromat)
	3.94	(s, 4 H; $-CH_2-$)

IR für XXIII und XXIII.Ni s. Kap. 6.3.2.1. und Abb. 6.1 (S.157).

XXIV

1.08 g (10 mmol) 1,2-Diaminobenzol und 2,4 g (20 mmol) Salicylaldehyd wie bei der Synthese von XXIII umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 2.4 g (76%) an gelben Nadeln.

XXIV.Ni

Die Synthese des Nickelchelates wurde analog zur Darstellung von XXIII.Ni durch Umsetzung des Filtrates mit Nickelacetat durchgeführt. Es resultierten rötliche Nadeln. Ausb. 0.5 g (56% bezogen auf den restlichen Umsatz).

Analyse:	Mol.-Masse	C	H	N
<u>XXIV</u> $C_{20}H_{16}N_2O_2$	Ber. 316.4	75.93	5.10	8.86
	Gef. 316.0	75.48	5.13	8.65

<u>XXIV.Ni</u> $C_{20}H_{14}N_2O_2Ni$				
	Ber. 373.1	64.39	3.78	7.51
	Gef. 373.0	64.47	3.93	7.28

UV (DMSO): λ [nm] (lg ϵ):

<u>XXIV</u>	333 (4.30)
	271 (4.38)

XXIV.Ni s. Tab. 6.3 (S. 165)

1H -NMR (DMSO- d_6): δ (ppm):

<u>XXIV</u>	12.93	(s, 2 H; OH (D_2O -Austausch))
	8.94	(s, 2 H; =CH)
	7.74 - 7.62	(m, 2 H; Aromat)
	7.54 - 7.32	(m, 6 H; Aromat)
	7.04 - 6.84	(m, 4 H; Aromat)

IR von XXIV und XXIV.Ni s. Kap. 6.3.2.1. und Abb. 6.1 (S. 157).

Darstellung der N_2O -Komplexe IX.Mt nach Schema [6.2] (S.135).

Die N_2O -Komplexe IX.Mt fallen auch bei der Synthese der N_2O_2 -Chelate in Äthanol in hohen Ausbeuten als Hauptprodukte an (s. Darstellung von XVIII.1.Cu nach Weg C in Äthanol auf S. 221).

IX.Mt (Mt=Ni, Cu) wurden nochmals gesondert synthetisiert ohne Zugabe von Salicylaldehyd.

IX.Ni

0.21 g (1 mmol) N-(2-Hydroxybenzyliden)-diaminomaleonitril (I.29) wurden in Äthanol bei 60 °C gelöst, mit einer äthanolischen Lösung von 0.25 g (1 mmol) Nickelacetat versetzt und 1.5 h gekocht. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, der dunkelbraune Rückstand mit Wasser, Äthanol und Aceton gewaschen und i. Vak. bei 100 °C über P₂O₅ getrocknet. Ausb. 0.22 g (82%).

Schmp. >300 °C; IX.Ni wird im Thermoanalyzer (unter Luft) ab 340 °C ohne Zwischenstufe bis 460 °C abgebaut bei einem Gewichtsverlust von 71 %.

Analyse: C ₁₁ H ₆ N ₄ ONi (268.9)	Ber.	C 49.13	H 2.25	N 20.84
C ₁₁ H ₆ N ₄ ONi H ₂ O	Ber.	C 46.05	H 2.81	N 19.53
C ₁₁ H ₆ N ₄ ONi 0.5 H ₂ O	Ber.	C 47.54	H 2.54	N 20.16
	Gef.	C 47.98	H 2.30	N 20.26

IX.Cu

Zur Synthese des IX.Cu wurde analog zur Darstellung von IX.Ni verfahren. Dunkelbraune Verbindung. Ausb. 85%.

Analyse: C ₁₁ H ₆ N ₄ OCu (273.7)	Ber.	C 48.27	H 2.21	N 20.47
C ₁₁ H ₆ N ₄ OCu H ₂ O	Ber.	C 45.29	H 2.76	N 19.20
C ₁₁ H ₆ N ₄ OCu 0.5 H ₂ O	Ber.	C 46.73	H 2.50	N 19.82
	Gef.	C 47.63	H 2.55	N 19.90

IR-Diskussion zu IX.Mt s. Kap. 6.2.

Versuch zur Darstellung des metallfreien N₂O₂-Chelators XVIII nach [6.11]

0.11 g (0.5 mmol) N-(2-Hydroxybenzyliden)-diaminomaleonitril (I.29) wurden in Äthanol in der Wärme gelöst, 0.12 g (0.5 mmol) Salicylaldehyd zugegeben und mit 0.24 g (1 mmol) gut gemörsertem Chrom(III)-acetat versetzt. Anschließend wurde unter Rühren die Suspension 6 h gekocht, das Chromacetat durch Abfiltrieren entfernt und das Filtrat eingeeengt. Dabei fällt I.29 wieder aus und wurde ebenfalls abfiltriert. Bei weiterem Einengen fiel eine zitronengelbe Verbindung aus. Aufgrund der sehr geringen Ausbeute (<10 mg) konnte XVIII

nicht in analysenreiner Form erhalten werden. Jedoch kann XVIII nach den spektroskopischen Daten sicher identifiziert werden (S. 156).

Darstellung der bi- und polycyclischen N_2O_2 -Komplexe XXVII.Mt und XXVI.Mt (s. Schemata [6.14] und [6.15])

XXVI.1.Ni

0.13 g (0.5 mmol) 5,5'-Methylen-bis-salicylaldehyd wurden in 150 ml Eisessig gelöst und nach Zugabe von einem Tropfen Schwefelsäure als Katalysator 1.5 h mit 0.11 g (1 mmol) DMD kondensiert. Nach dem Abfiltrieren von nicht umgesetztem DMD wurden 0.26 g (1 mmol) 5,5'-Methylen-bis-salicylaldehyd und 0.25 g (1 mmol) Nickel(II)-acetat-tetrahydrat - jeweils gelöst in Eisessig - zugefügt. Dann wurde 6.5 h am Rückfluß erhitzt, der Niederschlag heiß abfiltriert und gründlich mit Wasser, Alkohol und Aceton extrahiert. Nach dem Trocknen über P_2O_5 wurden 0.34 g von dunkelgefärbtem XXVI.1.Ni erhalten.

Analyse: $(C_{19}H_{10}N_4O_2Ni)_n$	(385.0) _n	C 59.27	H 2.62	N 14.55
$[(C_{19}H_{10}N_4O_2Ni)_n H_2O]$	(403.0) _n	C 56.62	H 3.00	N 13.90
		Gef. C 58.45	H 3.11	N 14.31

XXVI.2.Ni

Analoge Umsetzung zu XXVI.1.Ni: 0.083 g (0.5 mmol) Dihydroxyterephthalaldehyd wurden mit 0.11 g (1 mmol) DMD unter Säurekatalyse kondensiert. Anschließend wurden 0.17 g (1 mmol) Dihydroxyterephthalaldehyd und 0.25 g (1 mmol) Nickel(II)acetat-tetrahydrat zugefügt und wie oben beschrieben weitergearbeitet. Nach dem Trocknen ergaben sich 0.2 g von schwarzem XXVI.2.Ni.

Analyse: $(C_{12}H_4N_4O_2Ni)_n$	(294.9) _n	C 48.88	H 1.37	N 19.00
$[(C_{12}H_4N_4O_2Ni)_n H_2O]$	(312.9) _n	C 46.06	H 1.99	N 17.90
		Gef. C 47.10	H 1.76	N 18.44

XXVII.2.Ni

0.13 g (0.6 mmol) N-(2-Hydroxybenzyliden)-diaminomaleonitril (I.29) wurden in 100 ml Eisessig gelöst. Anschließend wurde eine Lösung von 0.08 g (0.3 mmol) 5,5'-Methylen-bis-salicylaldehyd in Eisessig zugegeben und in das heiße Gemisch eine Lösung von 0.15 g (0.6 mmol)

Nickel(II)acetat-tetrahydrat in Eisessig/Äthanol einfiltriert. Die Lösung wurde beim Kochen dunkelrot und nach 3 stündiger Reaktionszeit wurde heiß abfiltriert. Danach wurde mit Wasser, Äthanol und Aceton gründlich gereinigt. Nach dem Trocknen über P_2O_5 i. Vak. bei 100 °C wurde XXVII.1.Ni als schwarz-violette Verbindung erhalten. Ausb. 0.18 g (79%).

Analyse: $C_{37}H_{20}N_8O_4Ni_2$	(758.0)	Ber. C 58.63	H 2.66	N 14.78
$C_{37}H_{20}N_8O_4Ni_2 \cdot H_2O$		Ber. C 57.27	H 2.86	N 14.44
$C_{37}H_{20}N_8O_4Ni_2 \cdot 2 H_2O$		Ber. C 55.97	H 3.05	N 14.11
		Gef. C 57.56	H 3.10	N 14.38

Analog wurden dargestellt durch Umsetzung von N-(2-Hydroxybenzyliden)-diaminomaleonitril (I.29) mit Dihydroxyterephthalaldehyd:

XXVII.1.Ni:

Schwarze Verbindung. Ausb. 62%.

Analyse: $C_{30}H_{14}N_8O_4Ni_2$	(667.9)	Ber. C 53.95	H 2.11	N 16.78
$C_{30}H_{14}N_8O_4Ni_2 \cdot H_2O$		Ber. C 52.53	H 2.35	N 16.34
$C_{30}H_{14}N_8O_4Ni_2 \cdot 2 H_2O$		Ber. C 51.19	H 2.58	N 15.92
		Gef. C 53.45	H 2.70	N 16.54

XXVII.1.Cu

Schwarze Verbindung. Ausb. 52%

Analyse: $C_{30}H_{14}N_8O_4Cu_2$	(677.6)	Ber. C 53.18	H 2.08	N 16.54
$C_{30}H_{14}N_8O_4Cu_2 \cdot H_2O$		Ber. C 51.80	H 2.32	N 16.11
$C_{30}H_{14}N_8O_4Cu_2 \cdot 2 H_2O$		Ber. C 50.49	H 2.54	N 15.70
		Gef. C 51.10	H 2.61	N 16.07

XXVII.3.Ni

Zu 0.17 g (0.5 mmol) II.8 (Schiffsche Base aus Dihydroxyterephthalaldehyd und DMD) - heiß gelöst in Eisessig - wurde eine Lösung von 0.18 g (1 mmol) 2,4-Dimethoxysalicylaldehyd in Eisessig zugegeben. Danach wurde eine Lösung von 0.25 g (1 mmol) Nickel(II)acetat-tetrahydrat in Äthanol/Eisessig einfiltriert und das Gemisch 3 h gekocht. Dann wurde heiß abfiltriert, mit Wasser, Äthanol und Aceton extrahiert und i. Vak. bei 100 °C getrocknet. Ausb. an dunkelgefärbtem XXVII.3.Ni: 0.25 g (68%).

Analyse: $C_{34}H_{22}N_8O_4Ni_2$	(724.0)	Ber. C 56.40	H 3.06	N 15.48
$C_{34}H_{22}N_8O_4Ni_2 \cdot H_2O$		Ber. C 55.03	H 3.26	N 15.10
		Gef. C 55.98	H 3.37	N 14.95

Reaktionen des Diaminomaleonitrils (DMD) mit Diketonen, Tetraketon und Ketoaldehyden (Tab.7.1, Schema [7.1])

Methode A (Reaktion in Äthanol)

2,3-Dicyan-5-phenylpyrazin (XXV.4)

1.8 g (13 mmol) 1-Phenyl-1,2-äthandion und 1.45 g (13 mmol) DMD wurden 2 h in Äthanol auf 80 °C erhitzt. Beim Abkühlen fielen schwarze Kristalle aus, die zum Umkristallisieren in Äthanol und wenig Wasser unter Zusatz von Aktivkohle gelöst wurden. Nach Filtration fielen farblose Nadeln an, die i. Vak. über P_2O_5 bei 80 °C getrocknet wurden. Ausb. 1.93 g (72%).

Analog wurde 2,3-Dicyan-5-methyl-6-phenylpyrazin (XXV.5) dargestellt.

Methode B (Reaktion in Eisessig)

Bis[4-(5,6-dicyan-3-phenyl-2-pyrazinyl)phenyl]äther (XXV.13)

0.43 g (1 mmol) 4,4'-Oxidibenzil und 0.44 g (4 mmol) DMD wurden in 100 ml Eisessig 5 h auf 130 °C erhitzt. Der beim Abkühlen anfallende Niederschlag wurde aus Eisessig mit Aktivkohle umkristallisiert. Die gelbe Verbindung wurde über P_2O_5 i. Vak. bei 90 °C getrocknet. Ausb. 0.38 g (65%).

Analog wurde 5-Acetyl-2,3-dicyan-5H-pyrazino[2,3-b]indol (XXV.10) synthetisiert.

Methode C (Reaktion in Äthanol, HCl, Natriumacetat)

2,3-Dicyan-5-methyl-6-phenylpyrazin (XXV.5)

0.28 g (2.4 mmol) 1-Phenyl-1,2-propandion, 0.26 g (2.4 mmol) DMD, 0.3 ml konz. Salzsäure und 0.25 g Natriumacetat wurden vermischt und soviel Äthanol zugegeben, bis alles gelöst war. Dann wurde 2 h auf 80 °C erhitzt und heiß filtriert. Das Filtrat wurde mit Aktivkohle aufgekocht; aus der filtrierten Lösung fielen farblose Nadeln aus, die bei 80 °C i. Vak. getrocknet wurden. Ausb. 0.34 g (65%).

6,7-Dicyan-2,4-dihydroxypteridin (XXV.11)

2.14 g (10 mmol) Alloxan (als Tetrahydrat) und 1.08 g (10 mmol) DMD wurden mit ca. 100 mg Borsäure in 30 ml Eisessig 2 h bei 110 °C gerührt. Dann wurde heiß filtriert und das Filtrat i. Vak. bis zur Trockne eingedampft. Die gelbe Verbindung wurde in Äthanol

aufgenommen, mit Aktivkohle aufgekocht und filtriert. Das Filtrat wurde eingeeengt, die dabei ausfallende farblose Substanz abgesaugt, gründlich mit kaltem Wasser gewaschen und über P_2O_5 i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.85 g (40%).

XXV.11 färbt sich bei 230 °C grün, ohne zu schmelzen.

Reaktion von DMD mit α -(Hydroxyimino)ketonen (Schema [7.2])

2,3-Dicyan-5-phenylpyrazin (XXV.4)

0.75 g (5 mmol) ψ -(Hydroxyimino)acetophenon wurden in 30 ml Eisessig /Wasser (1:1) gelöst und 0.54 g (5 mmol) DMD zugegeben. Nach 2 stündigem Erhitzen auf 80 °C wurde bis zur Trockne eingeeengt und mehrmals durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Hierbei konnte das schwerer lösliche XXV.4 in farblosen Nadeln erhalten werden, die über P_2O_5 bei 80 °C i. Vak. getrocknet wurden. Ausb. 0.15 g (15%). Das nicht umgesetzte Acetophenonderivat konnte beim Umkristallisieren zurückgewonnen werden.

2,3-Dicyan-5-methyl-6-phenylpyrazin (XXV.5)

Die Darstellung von XXV.5 aus 0.82 g (5 mmol) α -(Hydroxyimino)-propiophenon mit 0.54 g (5 mmol) DMD erfolgte analog zur Synthese von XXV.4. Es resultierten farblose Nadeln. Ausb. 0.12 g (11%).

Die näheren Angaben für die aus den α -(Hydroxyimino)ketonen gewonnenen Dinitrile XXV.4 und XXV.5 sind identisch mit den in Tab. 7.1 enthaltenen Angaben der aus den entsprechenden Dicarbonylverbindungen gewonnenen Nitrile.

Reaktion des Diiminosuccinonitrils (DISN) mit Di- bzw. Tetraaminen (Schema [7.3], Tab. 7.2)

2,3-Dicyan-6-nitrochinoxalin (XXV.17)

Ein Gemisch von 0.67 g (6.3 mmol) DISN und 0.96 g (6.3 mmol) 1,2-Diamino-4-nitrobenzol wurde unter Stickstoff langsam unter Rühren in 30 ml Trifluoressigsäure eingetragen. Die Reaktionstemperatur wurde durch gelegentliches Kühlen auf 5-10 °C gehalten. Nach 12 stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der erhaltene gelbe Rückstand wurde aus Äthanol und wenig Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Gelbe Nadeln. Ausb. 0.82 g (58%).

Analog wurden dargestellt:

2,3-Dicyanchinoxalin (XXV.14)

2,3-Dicyan-6-methylchinoxalin (XXV.15)

2,3-Dicyan-6,7-dimethylchinoxalin (XXV.16)

2,3-Dicyan-6-chinoxalincarbonsäure (XXV.18)

2,2',3,3'-Tetracyan-6,6'-bichinoxalin (XXV.20)

2,3-Dicyanpyrido[2,3-b]pyrazin (XXV.19) und 2-Amino-3-cyanpyrido[2,3-b]pyrazin (entsprechend Struktur XXVI in [7.3]):

Ein Gemisch von 0.68 g (6.4 mmol) DISN und 0.69 g (6.4 mmol) 2,3-Diaminopyridin wurde unter Stickstoff und Rühren in 20 ml Trifluoressigsäure gegeben. Durch gelegentliche Eiskühlung wurde eine Reaktionstemperatur von 10 °C eingehalten. Nach 12 stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der gelbe Rückstand wurde mit Benzol aufgeköcht, wobei ein Teil in Lösung ging. Beim Abkühlen fiel aus dem Filtrat XXV.19 als gelbe Substanz aus. Ausb. 0.24 g (21%).

Der Rückstand ließ sich aus Äthanol und wenig Wasser umkristallisieren. Es resultierten gelbe Nadeln von 2-Amino-3-cyanpyrido[2,3-b]pyrazin. Auf eine Trennung der beiden möglichen Isomeren wurde verzichtet. Ausb. 0.47 g (43%).

Schmp. 243 °C (Zers.).

IR: 3420 s (NH); 3320 s (NH); 2250 m (C≡N); 1660 s (NH); 1620 s, 1570 s, 1550 s (C=C, C=N); 830 m, 800 m, 760 cm⁻¹ m (Aryl-H).

MS (70 eV): m/e = 171 (100%, M⁺), 143 (33%), 119 (25%), 92 (35%).

Analyse: C₈H₅N₅ (171.2) Ber. C 56.14 H 2.94 N 40.92

Gef. C 55.90 H 2.91 N 40.15

Umsetzung einiger Dinitrile zu 1,3-Diiminoisindolinderivaten XXVII (s. Kap. 8.1, Schema [8.1])

7-Amino-5-imino-2-phenyl-5H-pyrrolo[3,4-b]pyrazin (XXVII.1)

0.59 g (2.3 mmol) XXV.4 und 0.2 g Natriummethylat wurden in abs. Methanol gelöst. Anschließend wurde bei Raumtemperatur 1 h trocknes Ammoniak eingeleitet und danach unter weiterem Einleiten von Ammoniak 1.5 h zum Sieden erhitzt. Dabei wurde besonders auf ein konstantes Lösungsmittelvolumen geachtet. Während des Siedens fiel eine farblose Substanz aus, die heiß abfiltriert, gründlich mit Wasser und Aceton gewaschen und anschließend i. Vak. über P₂O₅ getrocknet wurde. Ausb. 0.42 g (66%).

Schmp.: XXVII.1 spaltet unter Grünfärbung ab 225 °C Ammoniak ab.

IR: 3250 s (NH); 1620 s, 1550 s, 1510 w (C=C, C=N); 780 m, 740 m (Aryl-H) in cm^{-1} .

MS (70 eV): m/e = 223 (100%, M^+), 206 (42%), 180 (31%), 153 (25%), 128 (15%), 103 (23%).

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5$ (223.2)	Ber. C 64.57	H 4.06	N 31.37
	Gef. C 64.36	H 3.95	N 30.92

Die Darstellung von XVIII.2 erfolgte analog. Aus XXV.5 resultiert 7-Amino-5-imino-3-methyl-2-phenyl-5H-pyrrolo[3,4-b]pyrazin (XXVIII.2) als hellgrüne Substanz. Ausb. 68%. XXVIII.2 spaltet ab 235 °C Ammoniak ab.

IR: 3260 s (NH); 1670 s (NH); 1620 s, 1600 m, 1545 s (C=C, C=N); 770 m, 735 m, 705 cm^{-1} s (Aryl-H).

MS (70 eV): m/e = 237 (100%, M^+), 220 (23%), 210 (12%), 194 (16%), 168 (13%), 103 (18%).

Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_5$ (237.3)	Ber. C 65.81	H 4.67	N 29.52
	Gef. C 65.41	H 4.58	N 28.87

Synthese der Hemiporphyrazinzwischenstufen XXX, XXXI und XXXII (s. Kap. 8.2.1.)

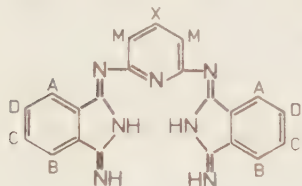
Umsetzung von 1,3-Diiminoisindolin (XXIX) mit Diaminopyridin (DAP)

Molverhältnis 2:1 (2,6-Bis-(1,3-diiminoisindolin-1-yl)-pyridin) 5.8 g (40 mmol) XXIX und 2.2 g (20 mmol) DAP wurden in 8 ml Methanol 20 h bei 70 °C gerührt. Die Menge an Methanol wurde während der gesamten Reaktionszeit konstant gehalten. Die zitronengelbe Verbindung wurde heiß abgesaugt und gut mit viel Methanol gewaschen. Eine analytische Probe wurde aus Äthanol umkristallisiert. Es resultierten gelbe Nadeln, die über P_2O_5 i. Vak. bei 100 °C getrocknet wurden. Ausb. 6.6 g (88% (63%)¹⁷⁷) an XXXII. Schmp. 240 °C (240-3¹⁷⁷).

Analyse:		Mol.-Masse	C	H	N
$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_7$	Ber.	365.4	69.03	4.14	26.83
$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_7 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$	Ber.		67.37	4.31	26.19
	Gef.	365.0	67.57	4.15	26.42

UV (DMSO): λ [nm] 1g e: 470 (3.60 s), 438 (3.95 s), 418. (3.97 s)
362 (4.27), 345 (4.36), 316 (4.23).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) in δ (ppm):



11.64 und 9.30 (s, NH/NH_2 , D_2O -Austausch)
 8.10- 7.60 (m, 8 H; Aromat, ABCD-Teil)
 7.70 (t, 1 H; $J=8$ Hz, X-Teil)
 7.06 (d, 2 H; $J=8$ Hz, M_2 -Teil)

IR und MS s: Kap. 8.2.2. und Tab. 8.1 und 8.2.

Molverhältnis 1:1 (Synthese von 1,3-Bis-(2-amino-6-pyridyl)-diiminoisoindolin (XXXI))

2.9 g (20 mmol) XXIX und 2.2 g (20 mmol) DAP wurden in 10 ml Methanol bei 70 °C 20 h gerührt. Anschließend wurde die Suspension heiß filtriert und der gelbe Niederschlag mit Methanol gewaschen und getrocknet i. Vak. über P_2O_5 bei 100 °C. Die Verbindung wurde spektroskopisch und per Analyse als XXXII identifiziert.

Das Filtrat wurde i. Vak. auf die Hälfte des Lösungsmittelvolumens eingengt. Beim Stehenlassen fallen gelbe Nadeln und rote, derbe Kristalle aus, die abfiltriert* und getrocknet wurden. Die beiden verschiedenen Kristallformen wurden manuell aussortiert und aufgearbeitet. Die gelben Nadeln sind identisch mit XXXII.

Die rote Verbindung wurde aus Äthanol umkristallisiert und fiel nach dem Trocknen in Form von gelb-roten Nadeln an (XXXI).

Das Filtrat* wurde zur Trockne eingedampft i. Vak., mit Äthanol aufgenommen und nochmals 3 Tage gekocht. Unter Ammoniakentwicklung fiel das Hemiporphyrazin XXXIII aus (identifiziert per Analyse und mit spektroskopischen Methoden).

Ausbeuten: XXXII 2.23 g (61 % bezogen auf einen Umsatz im Verhältnis 2:1)

XXXI 0.1 g (3% bezogen auf Umsatz 1:2)

XXXIII 0.3 g (7% bezogen auf Umsatz 1:1)

Charakterisierung von XXXI

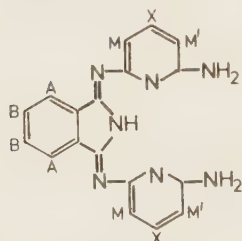
Schmp. 207 °C

Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_7$ (329.4)	Ber. C 65.64	H 4.59	N 29.77
	Gef. C 65.59	H 4.58	N 29.75

Mol.-Masse: Gef. 329.0

UV (DMSO): λ [nm] lg ϵ : 415 (4.13), 400 (4.14), 298 (4.34).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) in δ (ppm):



8.10-7.55	(m, 4 H; Aromat (AB-Teil))
7.52	(t, 2 H; J=8 Hz, X-Teil)
6.61	(d, 2 H; J=8 Hz, M-Teil)
6.42	(d, 2 H; J=8 Hz, M'-Teil)
6.05	(s (breit), 4 H; NH_2 (D_2O -Austausch))
13.08	(s, 1 H; NH (D_2O -Austausch))

IR und MS s. Kap. 8.2.2. und Tab. 8.1 und 8.2.

Molverhältnis 1:2

Analog zur Umsetzung im Molverhältnis 1:1 wurden 2.9 g (20 mmol) XXIX und 4.4 g (40 mmol) DAP in 15 ml Methanol 24 h gekocht. Gelbes XXXII wurde abfiltriert, das Filtrat auf die Hälfte des Volumens eingengt und beim Abkühlen im offenen Becherglas fällt XXXI aus. Ausbeuten: XXXII 0.42 g (11% bezogen auf 2:1 Umsatz)

XXXI 0.7 g (11% bezogen auf 1:2 Umsatz)

Molverhältnis 1:4

2.9 g (20 mmol) XXIX und 8.8 g (80 mmol) DAP wurden in 30 ml Methanol 5 h bei 70 °C gerührt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 4 h fiel ein gelber Niederschlag aus, der sich wieder auflöste. Nach ca. 20 h fiel eine gelb-rote Verbindung aus, die sich im vorhandenen Lösungsmittelvolumen nicht mehr auflöste. Das Produkt wurde abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute an XXXI 5.0 g (76%).

Synthese von 1-(2-Amino-6-pyridyl)-3-diiminoisoindolin (XXX)

0.73 g (5 mmol) XXIX und 2.2 g (20 mmol) DAP wurden in 20 ml Methanol unter Rühren solange gekocht (ca. 4 h), bis sich ein gelber Niederschlag gebildet hatte (s.o.). Dieser wurde sofort heiß abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Die gelbe Substanz ist in Methanol recht gut löslich und ließ sich aus Methanol/ H_2O umfällen. Ausbeute an XXX 0.05 g (4%, Ausbeute ist nicht optimiert).

Schmp. 189 °C.

Analyse	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_5$ (237.3)	Ber. C 65.81	H 4.67	N 29.52
		Gef. C 65.32	H 4.78	N 29.31

Mol.-Masse: Gef. 237.0 (s. Tab. 8.2 zu MS und Tab. 8.1 zu IR)

Umsetzung von XXXII mit 1,8-Diaminonaphthalin (s. Kap. 8.2.3, [8.4])

0.37 g (1 mmol) XXXII und 0.32 g (2 mmol) 1,8-Diaminonaphthalin wurden in Äthanol unter Rühren gekocht. Beim Erwärmen setzt sofort eine Ammoniakentwicklung ein, die nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen beendet war. Die ausgefallene rote Verbindung wurde heiß abfiltriert, mit Äthanol und Aceton gründlich ausgewaschen und über P_2O_5 i. Vak. bei 100 °C getrocknet. Zur Analyse wurde aus DMSO umkristallisiert. Ausbeute an 12-Iminoisindol[2.1-a]-perimidin (XXXIV) 0.41 g (76%). Orangefarbene Kristalle.

Hydrolyse von XXXIV

0.5 g (1.8 mmol) XXXIV wurden in 50 ml verdünnter Salzsäure 1 h am Rückfluß gekocht, wobei die Farbe der Suspension nach hellrot veränderte. Dann wurde heiß filtriert, gründlich mit Wasser säurefrei gewaschen und über P_2O_5 i. Vak. bei 100°C getrocknet. Zur Analyse wurde das 12-Oxoisindol[2.1-a]perimidin (XXXV) aus DMSO umkristallisiert. Ausb. 0.45 g (93%). Rote Nadelchen.

Modellreaktion zur Bildung von XXXIV aus 1,3-Diiminoisindolin (XXIX) und 1,8-Diaminonaphthalin.

0.73 g (5 mmol) XXIX und 1.58 g (10 mmol) 1,8-Diaminonaphthalin wurden in 30 ml 1-Chlornaphthalin bei 100-120 °C gerührt. Unter Ammoniakentwicklung fiel ein roter Niederschlag aus, der nach 6 stündiger Reaktionszeit abfiltriert, mit Methanol und Aceton gewaschen und über P_2O_5 getrocknet wurde. Ausb. an XXXIV 1.03 g (78%).

Die analytischen Daten stimmen mit denen überein, die für das Produkt aus XXXII erhalten wurden.

Charakterisierung von XXXIV und XXXV

Schmp. XXXIV: 302 °C ((Zers.) 300-5¹³⁸),

XXXV 226 °C (227-8¹³¹).

Analyse:		Mol.-Masse	C	H	N
<u>XXXIV</u>	$C_{18}H_{11}N_3$	Ber. 269.3	80.28	4.12	15.60
		Gef. 269.0	79.89	4.10	15.45
<u>XXXV</u>	$C_{18}H_{10}N_2O$	Ber. 270.3	79.99	3.73	10.36
		Gef. 270.0	79.56	3.91	10.52

IR: XXXIV : 3220 s (NH); 3050 w (Aryl-H); 1660 m (NH); 1640 s, 1630 s, 1575 s, 1505 w (C=N, C=C); 850 w, 825 s, 790 w, 780 m, 770 s, 700 s cm^{-1} (Aryl-H).

XXXV : 3060 w (Aryl-H); 1725 s (C=O); 1650 s, 1590 m, 1580 m, 1500 m (C=C, C=N); 855 w, 830 w, 795 w, 775 s, 760 s, 710 s cm^{-1} (Aryl-H).

UV (DMSO) λ [nm] (lg e):	<u>XXXIV</u>	<u>XXXV</u>
	510 (3.46 s)	510 (3.62 s)
	469 (3.79)	472 (3.90)
	444 (3.81)	449 (3.92)
	356 (3.87)	354 (3.68)
	338 (3.85)	335 (3.84 s)
	291 (4.19)	315 (3.96)
		286 (4.14)

MS (70 eV):

XXXIV: 269 (100%, M^+), 242 (2%), 241 (3%), 214 (2%), 166 (46%), 140 (30%), 139 (15%), 134.5 (20%, M^{2+}), 121 (10%), 114 (18%), 113 (14%).

XXXV : 270 (100%, M^+), 242 (12%), 241 (11%), 214 (9%), 166 (1%), 140 (5%), 139 (2%), 135 (5%, M^{2+}), 121 (6%), 114 (2%), 113 (4%).

Ringschlußreaktionen der Hemiporphyrzinzwischenstufen

XXXII mit 2,6-Diaminopyridin (DAP)

0.37 g (1 mmol) XXXII und 0.11 g (1 mmol) DAP wurden in 1-Chlor-naphthalin 2 Tage bei 120 °C gerührt. Nach Abklingen der Ammoniak-entwicklung wurde das gelbe Hemiporphyrzinzwischenstufen XXXIII abfiltriert, mit Methanol und Aceton gewaschen und über P_2O_5 bei 100 °C getrocknet (XXXIII färbt sich dabei rot). Ausb. 0.25 g (57%).

XXXIII wurde anhand der analytischen Daten und mit Hilfe von Vergleichsspektren identifiziert.

XXXI mit 1,3-Diiminoisindolin (XXIX)

0.33 g (1 mmol) XXXI und 0.15 g (1 mmol) XXIX wurden in Äthanol gelöst in der Wärme und 2 Tage am Rückfluß gekocht. Unter Ammo-

niakentwicklung bildete sich ein gelber Niederschlag von XXXIII, der abfiltriert, mit Äthanol und Aceton gewaschen und über P_2O_5 i. Vak. bei 100 °C getrocknet wurde. Ausb. an XXXIII 0.13 g (30%).

XXXI mit 1,2-Dicyanbenzol

0.33 g (1 mmol) XXXI und 0.13 g (1 mmol) 1,2-Dicyanbenzol wurden in Äthanol gelöst und unter Rühren gekocht. Nach ca. 12 h beginnt die Fällung von gelbem XXXIII. Nach 2 Tagen wurde abfiltriert und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Ausb. an XXXIII 0.1 g (23%).

Zur Charakterisierung der Verbindungen wurden die folgenden Geräte Benutzt:

Schmelzpunkte:	Büchi "Tottoli" (Werte sind nicht korrigiert).
Infrarotspektren:	Perkin-Elmer-Spektrometer 257 Beckmann IR 12
Elektronenspektren:	Beckmann DK 12 A Beckmann Acta MIV
Thermoanalysen:	Mettler Thermoanalyzer 2
1H -NMR-Spektren:	Varian XL 100-15 (TMS als innerer Standard)
^{13}C -NMR-Spektren:	Varian CFT-20
Massenspektren:	CH-5 DF der Firma MAT (Bremen), Elektronenstoßionsationsquelle (70 eV Ionisierungsspannung), kombinierte Feldionisations- und Elektronenstoßionisationsquelle, Probeneinlaß über direkt heizbare Schubstange.

Ich möchte mich bei allen Mitarbeitern und Kollegen des Institutes für Organische Chemie der Freien Universität Berlin für ihre Hilfsbereitschaft bei der Aufnahme von Spektren und der Ermittlung analytischer Daten bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. G. Holzmann für seine ständige Gesprächsbereitschaft und Initiative.

10. ZUSAMMENFASSUNG

Eine der Zielsetzungen dieser Arbeit war - ausgehend von den Umsetzungen des Diaminomaleonitrils (DMD) und des Diiminosuccinonitrils (DISN) mit aromatischen und heteroaromatischen Carbonylverbindungen und Aminen - die Synthese von polyfunktionellen Nitrilen, die als Ausgangsverbindungen zur Synthese von N_4 -Chelaten geeignet sind. Die massenspektroskopischen Fragmentierungsmechanismen der Nitrile wurden detailliert untersucht. Aus DMD und aromatischen Aldehyden sind Schiffsche Basen zugänglich. Daher wurde weiterhin untersucht, inwieweit aus den N-(2-Hydroxyarylyden)-derivaten des DMD neuartige mono-, bi- und polycyclische Azomethinmetallkomplexe mit dem DMD-Rest als Zentralbrücke dargestellt werden können.

10.1. SYNTHESE POLYFUNKTIONELLER NITRILE AUS DMD UND SEINEN DERIVATEN

Azomethine I und II aus DMD und Aldehyden

Durch Umsetzung von Diaminomaleonitril (DMD) mit aromatischen und heteroaromatischen Aldehyden nach [10.1] wurden zahlreiche N-(Arylyden)-diaminomaleonitrile I synthetisiert (Kap. 3., Tab. 3.1). Diese Kondensationen wurden in Äthanol oder Eisessig durchgeführt. Optimale Reaktionsbedingungen sind bei Verwendung von Äthanol mit katalytischen Mengen einer starken Mineralsäure gegeben. Nach dieser Methode konnten auch Dialdehyde mit guten Ausbeuten zu den Azomethinen II in [10.1] umgesetzt werden (Kap. 3.1. Tab. 3.2).

Die Azomethine I und II lassen sich nur als Monokondensationsprodukte erhalten, da der starke (-M)-Effekt der Nitrilgruppen die Nucleophilie der Aminogruppen im DMD vermindert. Nach dem ersten Kondensationsschritt zu I bzw. II wird die Lewis-Basizität der freien, zweiten Aminogruppe durch die Vergrößerung des konjugierten Systems nochmals reduziert und dadurch die Zweitkondensation verhindert. Eine Diskussion (Kap. 3.1.) der verschiedenen, möglichen Konformationen eines unsubstituierten Azomethins I zeigt, daß sterische Faktoren die Zweitkondensation nicht verhindern sollten, da I in einer energetisch günstigen Transform auftreten kann. Dies wird nicht nur durch Elektronenanregungs- und ^1H -NMR-Spektren sondern auch durch experimentelle Daten (Kap. 6.) gestützt. Demnach unterbindet ausschließlich die geringe Nucleophilie eine Weiterreaktion von I und II.

Die Diskussion der Spektren von I und II erforderte die Synthese von deuterierten Azomethinen. Daher wurden durch Umsetzung von Benzaldehyd-d₅ und Benzaldehyd-d₁ (Kap. 3.1.) die entsprechenden markierten Derivate dargestellt. Eine Deuterierung der freien Aminogruppe in I ließ sich durch H-D-Austausch mit CH₃OD erreichen.

Die Struktur der Azomethine I und II wurde durch die analytischen Daten (Tab. 3.1. und 3.2) sowie durch Infrarot-, Elektronenanregungs-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren gesichert. Die spektroskopischen Daten wurden ausführlich diskutiert (Kap. 3.2. und 5.2.2.). So konnten z.B. mit Hilfe von empirisch ermittelten Inkrementen für die Absorptionen der aromatischen Protonen in den ¹H-NMR-Spektren der meta- und parasubstituierten Azomethine Resonanzfrequenzen errechnet werden, die mit den experimentell gefundenen Daten meistens innerhalb 0.1 ppm übereinstimmen und deren Zuordnung bestätigen.

N,N'-DIACETYLMIDAZOLINDERIVATE (IV) UND N-ACETYLDIAMINOMALEONITRILDERIVATE (V)

Die Azomethine I lassen sich mit Acetanhydrid umsetzen (Kap. 5.). Dabei entstehen nach [10.1] in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer entweder die N-Acetylderivate V oder die N,N'-Diacetylimidazoline IV (Tab. 5.1). Ein Additions-Eliminierungsmechanismus für die Bildung von IV wird in Kap. 5.1. diskutiert. Die Charakterisierung der Acetylverbindungen erfolgte durch analytische und spektroskopische Daten (IR-, UV- und ¹H-NMR-Daten in Kap. 5.2.).

Speziell die Strukturermittlung der Diacetylverbindungen IV bereitete Schwierigkeiten. Erst mit Hilfe von ¹³C-NMR-Spektren konnte die Imidazolinstruktur gesichert werden. Während die ¹³C-Resonanz der (CH=N)-Gruppierung in Vergleichsspektren der Azomethine (und beim Pentadeuteroazomethin) bei ca. 155 ppm beobachtet wird, ist für IV die Absorption eines entsprechenden sp²-hybridisierten C-Atoms nicht zu finden. Dafür wird dort die Resonanz für ein tertiäres, sp³-hybridisiertes C-Atom bei ca. 78 ppm registriert. Daraus folgt die Abwesenheit der (CH=N)-Doppelbindung, was aus den ¹H-NMR-Daten nicht eindeutig folgt. Aus Anzahl und Absorptionsfrequenzen der quartären Kohlenstoffatome in IV ("off-resonance"-¹H-Entkopplung) ergibt sich zwingend die Imidazolinstruktur.

SUBSTITUIERTE 4,5-DICYANIMIDAZOLE

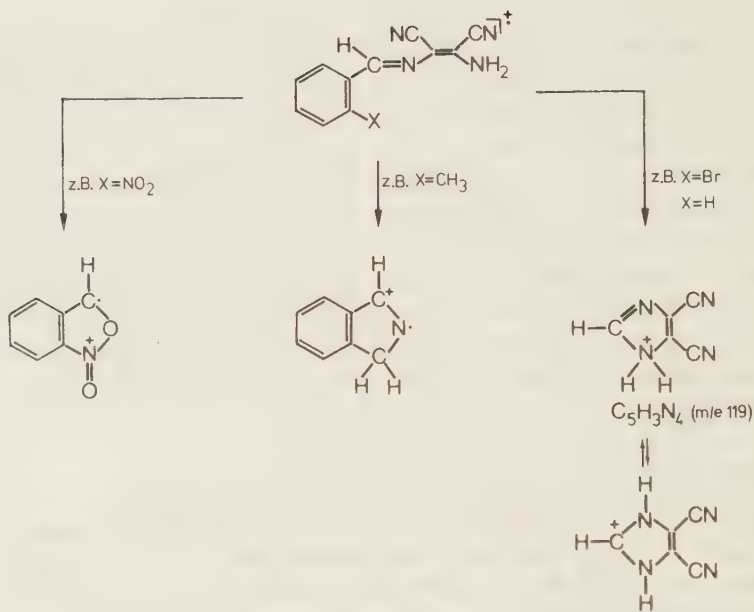
Als weitere Umsetzung wurde aus den Azomethinen I die verbesserte Synthese eines oxidativen Ringschlusses zu 4,5-Dicyanimidazol-derivaten III durchgeführt. Dazu erwies sich die Umsetzung von I mit Blei(IV)acetat in Eisessig bei Raumtemperatur als gut geeignete Methode, denn die Heterocyclen fallen mit hoher Reinheit und guten Ausbeuten an. Durch Kombination der Darstellungsmethoden der Schiffischen Basen I aus Aldehyden und DMD einerseits mit der Oxidation von I zu III andererseits konnte eine einfache Eintopfsynthese zur Darstellung von III aus DMD und Aldehyd entwickelt werden. Die Imidazole wurden analytisch (Tab. 4.1) und spektroskopisch (Kap. 4.2.) charakterisiert. Als Vergleichssubstanzen wurden 4,5-Dicyan-2-phenyl(d_5)imidazol und 1-D-4,5-dicyan-2-phenylimidazol synthetisiert.

MASSENSPEKTREN VON I, II, III, IV und V

Zur Diskussion der Fragmentierungsmechanismen wurden - neben niedrigaufgelösten Spektren - die Ergebnisse der Hochauflösung und Metastabilenspektren (DADI) herangezogen.

Die Massenspektren der dargestellten Azomethine I und II wurden im wesentlichen - neben den allgemeinen Fragmentierungsmechanismen - nach zwei Gesichtspunkten untersucht. So interessierte der Ursprung der nach der Primärionisation auftretenden H-Fragmentierung unter Ausbildung eines sehr intensiven (M-H)-Ions. Durch die Untersuchung der deuterierten Derivate konnte eindeutig nachgewiesen werden, daß ausschließlich die Abspaltung des Wasserstoffatoms der (CH=N)-Gruppierung für die Ausbildung des (M-H)-Ions verantwortlich ist.

Weiterhin wurde für die substituierten Azomethine I eine ausgeprägte Abhängigkeit der Fragmentierungsmechanismen von der Art und Stellung der jeweiligen Substituenten am Aromaten festgestellt. Dabei wird die Fragmentierungsrichtung der in 2-Position substituierten Derivate durch einen Orthoeffekt gekennzeichnet, wie in [10.2] schematisch aufgeführt ist. Welcher der möglichen Abbauewege bevorzugt eingehalten wird, hängt im wesentlichen von der Fähigkeit des Orthosubstituenten zur Bildung von stabilen Fünfringheterocyclen unter Einbeziehung der (CH=N)-Gruppe nach der Primärionisation ab. Daher wird für z.B. das 2-Nitro- oder 2-Carboxyderivat - also bei Substituenten mit nucleophilem Charakter und einer zur Fünfringbildung ausreichenden Anzahl von Atomen - die Bindungsspaltung



der Imingruppierung bevorzugt. Dagegen ist z.B. für X=CH₃ die Ausbildung eines Fünfringsystems nur unter Beteiligung des Stickstoffatoms der (CH=N)-Gruppe möglich. Folglich wird eine Spaltung zwischen Imingruppe und DMD-Rest beobachtet. Ist die Orthoposition mit einem Substituenten besetzt, der nicht zur Umlagerung befähigt ist (z.B. X=Cl oder im Grenzfall X=H), so wird die Fragmentierungsrichtung durch den von der Aminogruppe des DMD-Restes ausgeübten Orthoeffekt bestimmt. Es kommt zur Ausbildung von m/e 119 durch Bindungsbruch zwischen Aromat und Azomethingruppe (s. Kap. 3.2.3.). Daraus folgt weiterhin, daß m/e 119 auch für die meta- und para-substituierten Produkte als Schlüsselbruchstück auftreten muß, denn andere Konkurrenzreaktionen nach [10.2] können nunmehr nicht wirksam werden. Für die Fragmentierung wird dann eine Abhängigkeit vom Einfluß des Meta- bzw. Parasubstituenten auf die (C-C)-Bindung zwischen Aromat und (CH=N)-Gruppe gefunden. Dieser läßt sich quantitativ durch den Vergleich der Intensität von m/e 119 mit den Hammett-Parametern σ erfassen (S. 81). Bei hohen positiven Korrelationen zeigt sich, daß elektronenziehende Substituenten die Intensität von m/e 119 durch Schwächung der (C-C)-Bindung erhöhen. Elektronen-

schiebende Substituenten üben einen gegenteiligen Effekt aus.

Die N-Acetylderivate V fragmentieren nach $M^+ - CH_2CO$ unter Rückbildung des entsprechenden Azomethins I (Kap. 5.2.3.). Der weitere Abbau verläuft analog zu dem der Schiffischen Basen.

Für die N,N'-Diacetylimidazoline IV wird eine zweifache Keteneleminierung unter H-Wanderung gefunden (Kap. 5.2.3.). Da auch in diesen Spektren eine z.T. mit hohen Intensitäten auftretende Bildung von m/e 119 beobachtet wird, muß für das Ion $C_5H_3N_4^+$ neben der in [10.2] formulierten Imidazolstruktur noch eine andere cyclische Form diskutiert werden, da für IV die Imidazolinstruktur vorgeprägt ist. Mittels eines "Defocussing"-Experimentes konnte nachgewiesen werden, daß für IV m/e 119 ausschließlich aus dem $(M-2CH_2CO)$ -Ion abgespalten wird. Die Imidazolinform für $C_5H_3N_4^+$ kann auch für die Bildung von m/e 119 aus den Iminen I und II über ein Tautomeriegleichgewicht formuliert werden.

Für die 4,5-Dicyanimidazole III wird konkurrierend die Abspaltung von HCN und $(CN)_2$ aus dem Imidazolrest und/oder die Fragmentierung von Substituenten am aromatischen System beobachtet (Kap. 4.2.3.).

DI- UND TETRACYANPYRAZINE (XXV)

Die Reaktion von 1,2-Diketonen mit DMD führt in Analogie zur Bildung von Chinoxalinen aus 1,2-Diketon und 1,2-Diaminobenzol zu in 5,6-Stellung substituierten oder anellierten 2,3-Dicyanpyrazinen XXV in [10.1]. Bei Verwendung von Tetraketonen lassen sich Tetracyanpyrazine darstellen (Kap. 7.1.). Diese Nitrile sind als Ausgangsverbindungen zur Synthese von mono- und polycyclischen Makrocyclen vielseitig verwendbar.

Die Ketone bzw. Ketoaldehyde wurden in Eisessig, Äthanol oder in Gemischen davon umgesetzt. Die Reaktion mit Alloxan erfolgte unter Zusatz von Borsäure als Kondensationsmittel. Während Isatin mit DMD nur an einer Carbonylgruppe (in 3-Stellung) zum Azomethin umgesetzt werden kann, ließ sich mit N-Acetylisatin eine Kondensation mit beiden Carbonylgruppen zum Pyrazinoindol erreichen (Tab. 7.1). Von Interesse ist die Reaktion von DMD mit solchen Carbonylverbindungen, deren reaktive Gruppen teilweise geschützt sind, um auch solche Verbindungen einsetzen zu können, die als freie Dicarbonyle instabil sind. In Essigsäure konnten die Isonitrosoderivate

des Propiophenons und des Acetophenons mit DMD zur Reaktion gebracht werden.

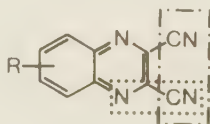
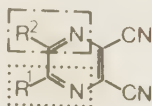
Eine andere Möglichkeit zur Synthese von Di- und Tetranitrilen XXV besteht in der Umsetzung von aromatischen 1,2-Diaminen in Trifluoressigsäure mit Diiminosuccinonitril (DISN), das seinerseits aus DMD zugänglich ist (s. [10.1]). Durch Reaktion mit substituierten Diaminobenzolen konnten entsprechend substituierte Dicyanchinoxaline erhalten werden. Für das Beispiel des 3,3'-Diaminobenzidins konnte erstmals die Reaktion eines Tetraamins mit dem 1,2-dicarbonylanalogen DISN zum Tetracyanderivat XXV nachgewiesen werden (Kap. 7.1., Tab. 7.2).

Die Nitrile XXV wurden per Analyse, IR- und Elektronenspektren charakterisiert (Tab. 7.3).

In Bezug auf die Massenspektroskopie wurden die Di- und Tetranitrile mit Hilfe von Elektronenstoßionisations- und Feldionenspektren, IP/AP-Messungen und Hochauflösungs- und DADI-Spektren untersucht (Kap. 7.2.2.).

Aufgrund der aromatischen Systeme zeichnen sich die Spektren durch das Auftreten von intensiven Moleküllionen und doppelt positiv geladener Molekül- und Fragmentionen aus. Die M^{2+} -Peaks sind neben den M^+ -Ionen signifikant für die Feldionenspektren von XXV.

Für die Dinitrile werden in Abhängigkeit von der Struktur zwei charakteristische Fragmentierungswege gefunden. Bei den in 5,6-Stellung disubstituierten 2,3-Dicyanpyrazinen wird vornehmlich die Abspaltung bzw. Bildung von R^1-CN bzw. R^2-CN nach [10.3] beobachtet.



[10.3]

Verantwortlich für die bevorzugte Abspaltung bzw. Bildung dieser Spezies dürfte deren Stabilität sein, denn die Auftrittspotentiale (AP-Werte) für die (M-RCN)-Bildung liegen niedriger als die für eine (M-CN)- bzw. (M-(CN)₂)-Bildung.

Für die anellierte Dicyanpyrazine kann eine (R-CN)-Abspaltung nicht mehr auftreten. Stattdessen wird eine sukzessive CN- und (CN)₂-Eliminierung beobachtet (s. [10.3]).

Sind die Chinoxaline substituiert, so werden Konkurrenzfragmentierungen zwischen der CN-Eliminierung und der Abspaltung des Substituenten beobachtet.

Die Tetranitrile ordnen sich - je nach Art der Substitution - in die allgemeinen Fragmentierungen der Dinitrile ein.

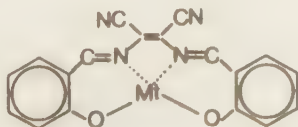
Als Vergleich wurden zusätzlich noch die Nitrile Tetracyanbenzol und Tetracyanpyrazin sowie die dazu isoelektronischen Tetracyanthiophen, Tetracyanpyrrol und Tetracyanfuran untersucht. Es ließ sich feststellen, daß in der genannten Reihenfolge der Fünfring-heterocyclen eine signifikante Abnahme der Dicyanabspaltung und eine bevorzugte Bildung des (M-XCCN)-Fragmentes ($X=S, NH, O$) eintritt. Offenbar hängt die Abspaltung des XCCN-Fragmentes stark von der Aromatizität des heterocyclischen Grundsystems ab, denn beim Tetracyanfuran, der Verbindung mit dem am wenigsten ausgeprägten aromatischen Charakter, ist die Tendenz zur Ringerhaltung unter Abspaltung von $(CN)_2$ gänzlich untergeordnet, während die Eliminierung von OCCN in den Vordergrund tritt.

10.2. AZOMETHINMETALLKOMPLEXFARBSTOFFE

MONOCYCLISCHE METALLKOMPLEXE

Aus den in Kap. 10.1. erläuterten Gründen können die Azomethine I und II nur als Monokondensationsprodukte erhalten werden, so daß sich N_2O_2 -Chelate der Struktur XVIII.Mt nicht darstellen lassen sollten. Die Syntheseprinzipien zur Bildung von bekannten Chelaten mit analog aufgebaute Chelatzentrum können demnach nicht auf eine Synthese von XVIII.Mt übertragen werden (s. Kap. 6.).

In dieser Arbeit wurde nun versucht, unter den Bedingungen einer Templatereaktion bzw. durch Zusatz von Metallsalzen ($Ni(II)$ -, $Cu(II)$ und $Co(II)$ -acetat) eine Zweitkondensation an der freien Aminogruppe solcher Azomethine I, die in 2-Stellung eine Hydroxygruppe tragen, mit 2-Hydroxyaldehyden zu erreichen (s. [10.4]).



XVIII.Mt

Dazu wurden verschiedene Synthesewege beschrieben (s. Kap. 6.3.1., [6.5]):

Weg A: Direktsynthese aus DMD und Aldehyd unter Zusatz von Metallsalz,

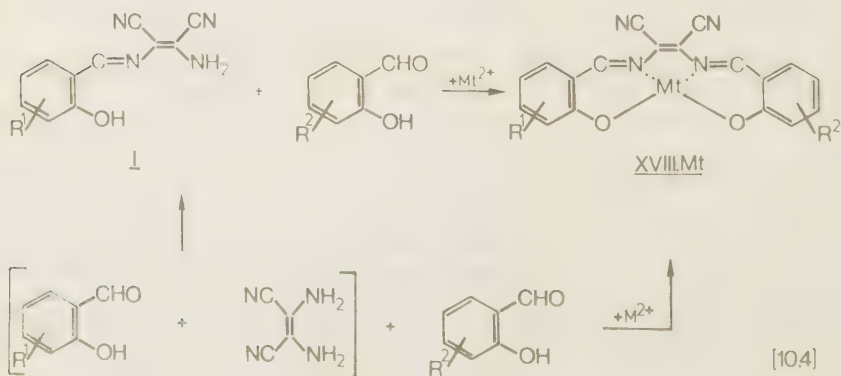
Weg B: Direktsynthese aus DMD und dem Koordinationskomplex aus Aldehyd und Metallsalz,

Weg C: Aus einer geeigneten Schiffschen Base I mit dem entsprechenden Hydroxyaldehyd (s. [10.4] mit $R^1=R^2$),

Weg D: Aus I mit dem entsprechenden Koordinationskomplex.

Bei Durchführung dieser Synthesemethoden in Äthanol wurden die Chelate XVIII.Mt nur in geringen Ausbeuten (<20%) erhalten (Tab. 6.1), da verschiedene Nebenreaktionen die Bildung des N_2O_2 -Komplexes beschränken (s. u. und Kap. 6.2.). Jedoch konnte damit erstmals eine Zweitkondensation des DMD nachgewiesen werden. Die geringe Nucleophilie der Aminogruppe in I kann somit überwunden werden, wenn ein energetisch günstiger N_2O_2 -Komplex gebildet werden kann.

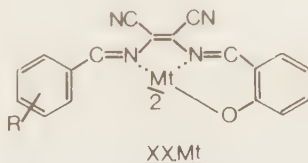
Die geringen Ausbeuten ließen sich anschließend durch Variation der Kondensationsbedingungen optimieren. Als sehr günstig erwies sich die Umsetzung in Eisessig oder Eisessig/Äthanol (Ausbeuten an XVIII.Mt bis zu 90%). Unter diesen optimalen Reaktionsbedingungen ist eine Unterscheidung zwischen den Wegen A und B einerseits und den Wegen C und B andererseits nicht mehr sinnvoll, da die Koordinationskomplexe aus Aldehyden und Metallionen dann in die Ausgangskomponenten zerlegt werden.



Weiterhin wurde eine Eintopfsynthese (Weg E) durch Kombination der Wege A und C entwickelt. Dazu wurde nach [10.4] z.B. Salicylaldehyd mit DMD in Eisessig oder Eisessig/Äthanol unter Säurekatalyse kondensiert und in Lösung die so hergestellte Schiffssche Base (I.29, $R^1=R^2=H$ in [10.4]) mit der berechneten Menge Salicylaldehyd und Metallsalz zu XVIII.Mt umgesetzt. Diese Methode lieferte die Chelate nach kurzen Reaktionszeiten in guten Ausbeuten (s. Tab. 6.1, exp. Teil).

Die eingeschränkte Reaktivität der Schiffsschen Basen I bietet die Möglichkeit, auf einem wenig aufwendigen Weg zu unsymmetrisch aufgebauten Komplexen zu gelangen. Durch Reaktion eines N-(2-Hydroxyarylidene)-diaminomaleonitrils I mit einem Hydroxyaldehyd ($R^1 \neq R^2$ in [10.4]) in Äthanol/Eisessig konnten diese Chelate synthetisiert werden. Der Weg C zur Synthese von symmetrisch aufgebauten Farbstoffen ist somit nur ein Sonderfall für $R^1=R^2$. Eine Eintopfsynthese analog Weg E läßt sich zur Darstellung der unsymmetrischen Chelate nicht verwenden, da der erste Kondensationsschritt nicht quantitativ abläuft.

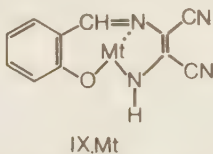
Es wurde weiterhin versucht, eine Synthese von N_2O -Chelaten der Struktur XX.Mt durch Umsetzung der Schiffsschen Base I.29 ($R^1=H$ in [10.4]) mit einem beliebigen Aldehyd, der nicht durch eine Hydroxygruppe in 2-Stellung substituiert ist, und Metallsalz zu erreichen. Eine weitere Reaktionsmöglichkeit wäre durch Reaktion von Salicylaldehyd mit einem beliebigen Azomethin I (keine OH-Gruppe in 2-Stellung) gegeben.



Bei den Umsetzungen der Aldehyde mit den Azomethinen bei Gegenwart von Metallsalzen in Eisessig/Äthanol resultierten nicht die N_2O -Komplexe, sondern es entstanden durch Austauschreaktionen die symmetrisch aufgebauten N_2O_2 -Chelate (s. Kap. 6.3.1., [6.7], S.145). Aus diesen Experimenten folgt, daß die Azomethine I bis zum Gleichgewicht in die Ausgangskomponenten dissoziieren und damit sowohl DMD als auch ein 2-Hydroxyaldehyd für die Komplexbildung zur Ver-

fügung stehen. Der Zusatz einer zweiten Aldehydkomponente übt keinen Einfluß auf die Reaktion aus. Dies konnte experimentell dadurch nachgewiesen werden, daß schon bei der Umsetzung von I.29 ($R^1=H$ in [10.4] mit Metallsalz der Komplex XVIII.Mt gebildet wird. Diese Austauschreaktionen sind von der Art und Stellung des Substituenten unabhängig, wie an mehreren Beispielen nachgeprüft wurde. Bei kurzen Reaktionszeiten von I.29 mit 4- und 2-Nitrobenzaldehyd konnte auch ein Austausch der Aldehydkomponenten innerhalb der Aldimine zum 2- bzw. 4-Nitrobenzylidenderivat beobachtet werden ([6.8] auf S. 147).

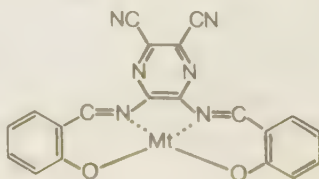
Bei der Synthese der N_2O_2 -Chelate XVIII.Mt nach den Methoden C und D in Äthanol werden diese - wie schon erwähnt - nur in geringen Ausbeuten erhalten. Bei Verwendung von Äthanol als Lösungsmittel werden z.B. aus I.29 und Metallsalz bevorzugt die neuartigen N_2O -Komplexe IX.Mt gebildet (Kap.6.2. und exp. Teil).



In schwach saurem Medium wird die Bildung von IX.Mt zugunsten von XVIII.Mt unterdrückt.

Faßt man die diskutierten Reaktionsmöglichkeiten zusammen, so lassen sich Rückschlüsse auf die allgemeinen Synthesebedingungen für die Austauschreaktionen, die Bildung der N_2O -Chelate IX.Mt, XX.Mt und der N_2O_2 -Chelate XVIII.Mt ziehen (s. S. 148,149).

Aus den vorausgegangenen Diskussionen läßt sich ableiten, daß nur dann, wenn ein energetisch günstiger Komplex gebildet werden kann, eine Zweitkondensation zu XVIII.Mt erfolgt. Ein analoger Einfluß wird bei der Umsetzung von 2,3-Diamino-5,6-dicyanpyrazin mit Salicylaldehyd gefunden. Während die Komponenten - auch unter Säurekatalyse - nicht reagieren, wird bei Zusatz von Kupferacetat der N_2O_2 -Komplex XXII.Mt erhalten.



XXII.Mt

In einem orientierenden Experiment wurde weiterhin versucht, inwieweit sich z.B. I.29 mittels eines Katalysators für eine Reaktion mit Salicylaldehyd aktivieren läßt. Als Katalysator schien Chrom(III)acetat geeignet, da dieses in Äthanol nur schwer löslich ist und - ohne selber zu komplexieren - in einer heterogenen Katalyse orientierend bezüglich der Ligandbildung wirkt. Es ließ sich unter diesen Reaktionsbedingungen in geringen Mengen eine gelbe Substanz isolieren, für die sich die Bildung des metallfreien Systems spektroskopisch (IR, MS) nachweisen ließ.

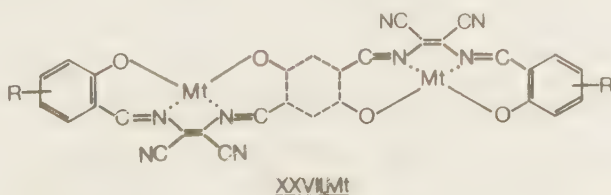
Besonders über die unsymmetrisch aufgebauten N_2O_2 -Chelate XVIII.Mt können sowohl die Farbtönungen als auch die Löslichkeitseigenschaften der Metallkomplexe entweder über das Zentralion oder/und über die peripheren Substituenten variiert werden. Diese technischen Anforderungen lassen die dargestellten Verbindungen für die Verwendung als Pigmentfarbstoffen geeignet erscheinen. Für diesen Verwendungszweck wird eine ausreichende thermische Stabilität (Abbau unter Luft ab 380-390 °C) gefunden.

Die dargestellten Metallchelate XVIII.Mt fallen bei der Synthese - in Abhängigkeit vom Zentralion und peripheren System - als rote bis blaue bzw. violette, kristalline Verbindungen an.

Die spektroskopischen und analytischen Daten (MS, IR, UV) belegen die Strukturen der in Kap. 10.2. diskutierten Metallkomplexe (Tab. 6.1, Kap. 6.3.2., exp. Teil).

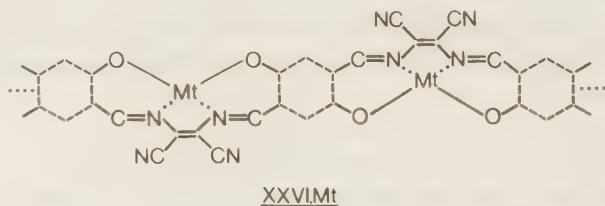
BICYCLISCHE UND POYMERE METALLKOMPLEXE

Bicyclische und polymere Schiff'sche Basen aus DMD als Diaminkomponente sind wegen der diskutierten Reaktivitätsbeschränkungen bisher nicht dargestellt worden. Mit Hilfe der zur Darstellung der monocyclischen Chelate XVIII.Mt gewonnenen Synthesemethoden konnten in dieser Arbeit die bi- und polycyclischen Metallkomplexe XXVII.Mt und XXVI.Mt erstmals dargestellt werden.



Die bicyclischen N_2O_2 -Komplexe XXVII.Mt können entweder durch Umsetzung von N-(2-Hydroxyarylyden)-diaminomaleonitrilen (I) mit einem Dihydroxydialdehyd oder durch Reaktion von o-hydroxysubstituierten Schiffischen Basen II mit einem 2-Hydroxyaldehyd erhalten werden ([6.15] in Kap. 6.4.).

Die polymeren N_2O_2 -Chelate XXVI.Mt lassen sich prinzipiell ebenfalls nach verschiedenen Methoden synthetisieren ([6.14] in Kap. 6.4.). Als geeignet erwiesen sich die Reaktion von II mit einem Dihydroxydialdehyd oder eine Eintopfsynthese analog Weg E zur Synthese der monocyclischen Chelate, also aus DMD und Dihydroxydialdehyd unter intermediärer Bildung von II und anschließender Umsetzung mit weiterem Aldehyd und Metallsalz.

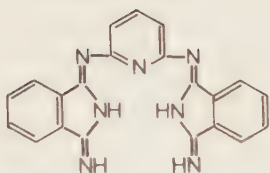


Die dunkelgefärbten bimeren Modellverbindungen und die polycyclischen Chelate wurden durch Analysen und Infrarotspektren charakterisiert (Kap. 6.4. und exp. Teil).

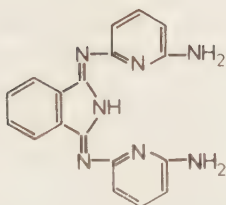
10.3.REAKTIVE ZWISCHENSTUFEN DER HEMIPORPHYRAZINSYNTHESE

Einige der Pyrazinodinitrile XXV wurden mit Ammoniak zu Diiminoisoindolinderivaten XXVIII umgesetzt (Kap. 8.1.). Diese sind als Ausgangsverbindungen zur Synthese von Makrocyclen z.B. Phthalocyaninen oder Hemiporphyrzinen geeignet. Um die Reaktionsbedingungen zur Bildung der Tetraazadiarylendiisoindoline zu untersuchen und reaktive Zwischenstufen abfangen zu können, wurde 1,3-Diiminoisoindolin (XXIX) mit 1,3-Diaminopyridin (DAP) in Methanol umgesetzt.

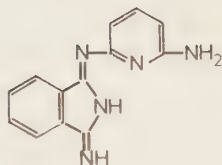
Die Bildung des Hemiporphyrzins aus XXIX und DAP verläuft über die Zwischenstufen XXX, XXXI und XXXII (Schema [8.2] S. 206). Von diesen wurde bisher XXXII gezielt hergestellt, während XXX und XXXI nur massenspektroskopisch bei Bildungs- bzw. Hydrolysereaktionen des Hemiporphyrzins nachgewiesen werden konnten.



XXXII



XXXI



XXX

In dieser Arbeit konnte festgestellt werden, daß die Bildung der reaktiven Zwischenstufen stark von den eingesetzten Mengenverhältnissen an XXIX zu DAP (Kap. 8.2.1, S. 205ff) abhängig ist. Bei Ansätzen in den Molverhältnissen von XXIX zu DAP wie 2:1 und 1:1 entstand in Methanol nach 20 stündiger Reaktionszeit in hohen Ausbeuten (85% bzw. 61%) die Dreiereinheit XXXII. Dagegen wird bei einem 1:2-Ansatz die Ausbeute an XXXII drastisch verringert (11%). Bereits bei einem Einsatz von 1:1 konnte in geringen Mengen (3%) das Zwischenprodukt XXXI isoliert werden. Dessen Ausbeute stieg für den 1:2-Ansatz auf 11% an. Da offensichtlich die Erhöhung der DAP-Konzentration eine verstärkte Bildung von XXXI bewirkt, wurde eine weitere Umsetzung im Verhältnis 1:4 durchgeführt. Nunmehr fiel XXXI als Hauptprodukt (76%) an.

Aus dem äquimolekularen Ansatz konnte nach Isolierung von XXXI und XXXII durch weitergehende Umsetzung der verbliebenen Zwischenstufen bzw. Ausgangsverbindungen auch das Hemiporphyrazin erhalten werden, so daß sich aus einem Ansatz drei der vier Stufen der Makrocyclenbildung isolieren ließen.

Bei der Reaktion im Mengenverhältnis 1:4 begann nach ca. 20 h die Ausfällung von XXXI. Vorher (nach ca. 4 h) fiel jedoch eine gelbe Verbindung aus, die bei längerer Reaktionszeit wieder aufgelöst bzw. umgesetzt wurde. In einem zweiten 1:4-Ansatz wurde dieses Zwischenprodukt isoliert und als XXX identifiziert.

Somit konnten sämtlich postulierten reaktiven Zwischenstufen zur Hemiporphyrazinbildung aus 1,3-Diiminoisoindolin erstmals unter vergleichbaren Bedingungen dargestellt und isoliert werden.

Die Bildung des Makrocyclus bzw. der Vorstufen ist nach den durch-

geführten Experimenten sowohl von den eingesetzten Mengenverhältnissen als auch von den Reaktionsgeschwindigkeiten der Einzelreaktionen in [8.2] abhängig. Nach dem ersten Kondensationsschritt zu XXX ist die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von XXXII bei einem Unterschuß bzw. äquimolekularen Anteil an Diaminkomponente sehr groß, sodaß XXXI nicht mehr oder nur untergeordnet gebildet wird. Die Stufe von XXX wird in jedem Fall durchlaufen, jedoch ist die Reaktivität von XXIX zu XXX offenbar wesentlich stärker ausgeprägt als die des DAP zu XXX. Nur durch eine hohe Konzentration an DAP läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von XXXI aus XXX erhöhen, die - normalerweise schneller ablaufende - Umsetzung zu XXXII unterdrücken und damit gleichzeitig die Isolierung von XXX ermöglichen.

Die reaktiven Zwischenstufen sind als Ausgangsverbindungen zur Synthese neuartiger Chelate (z.B. durch Umsetzung mit Metallsalzen, mit 2-Hydroxyaldehyden und Metallsalzen) oder zur Darstellung von unsymmetrisch aufgebauten oder bicyclischen Hemiporphyrzinen von Interesse.

Die Verbindungen XXX, XXXI und XXXII wurden durch analytische und spektroskopische Daten (s. Kap. 8.2.2. und exp. Teil) charakterisiert. Ihre Struktur ließ sich weiterhin durch Ringschlußreaktionen nachweisen. So entstand das Hemiporphyrzin durch Umsetzung von XXXI mit 1,3-Diiminoisindolin oder 1,2-Dicyanbenzol oder auch bei der Reaktion von XXXII mit DAP (Kap. 8.2.3. und 8.2.4.).

Bei der Umsetzung von XXXII mit 1,8-Diaminonaphthalin wurde dagegen kein Ringschluß beobachtet. Vielmehr wird XXXII durch das - bei der Reaktion mit dem Diamin entstehende - Ammoniak in einer Ammonolyse-reaktion gespalten. Dabei wird ein Iminoisindolperimidin gebildet, dessen exocyclische Imingruppierung durch Hydrolyse zum Oxoisindolperimidin nachgewiesen werden konnte.

In einer bereits bekannten Modellreaktion von 1,3-Diiminoisindolin mit 1,8-Diaminonaphthalin wurde das gleiche Produkt wie bei der Umsetzung des Diamins mit XXXII erhalten. Damit ist die Spaltung von XXXII als gesichert anzunehmen, was zu dem in [8.5] (Kap. 8.2.3., S. 215) diskutierten Reaktionsablauf führt.

11. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) M.J. Danzig, C.Y. Liang, E. Passaglia, J. Amer. Chem. Soc. 85, 668 (1963).
- 2) E. Griszkwicz-Trochimowski, Roczn. Chem. 8, 1965 (1928).
- 3) R.L. Webb, S. Frank, W.C. Schneider, J. Amer. Chem. Soc. 77, 471 (1955).
- 4) R.L. Sass, J. Donohue, Acta Cryst. 10, 375 (1957).
- 5) H.W. Rothkopf, Diplomarbeit (1972) im Fachbereich Chemie, Freie Universität Berlin, WE 02.
H.W. Rothkopf, D. Wöhrle, R. Müller, G. Koßmehl, Chem. Ber. 108, 87 (1975).
G. Holzmann, H.W. Rothkopf, R. Müller, D. Wöhrle, Org. Mass Spectrom. 10, 97 (1975)
- 6) H. Brederick, G. Schmötzer, Liebigs Ann. Chem. 600, 87 und 95 (1956).
- 7) L.E. Hinkel, G.O. Richards, O. Thomas, J. Chem. Soc. 1937, 1432.
- 8) P.S. Robertson, J. Vaughn, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2691 (1958).
- 9) K. Onada, Nippon Nogei Kagaku Kaishi 36, 167 (1962); C.A. 61, 6916 (1964).
- 10) R.W. Begland, D.R. Hartter, F.N. Jones, D.J. Sam, W.A. Sheppard, O.W. Webster, F.J. Weigert, J. Org. Chem. 39 (16), 2341 (1974).
- 11) D.W. Woodward, Amer. Pat. US 2534331 (1950); C.A. 45, 5191 (1951)
- 12) E. Griszkwicz-Trochimowski, Roczn. Chem. 1, 468 (1921).
- 13) R.A. Sanchez, J.P. Ferris, L.E. Orgel, J. Mol. Biol. 30, 223 (1967).
- 14) J.P. Ferris, D.B. Donner, W. Lotz, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6968 (1972).
- 15) D.W. Woodward, Amer. Pat. US 2534332 (1950); C.A. 45, 5191 (1951)
- 16) W.A. Sheppard, O.W. Webster, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2695 (1973).
- 17) R.P. Linstead, E.G. Noble, J.M. Wright, J. Chem. Soc. 1937, 911.
- 18) K. Onada, Nippon Nogei Kagaku Kaishi 36, 255 (1962); C.A. 61, 6917 (1964).
- 19) R.W. Begland, A. Cairncross, D.S. Donald, D. Hartter, W.A. Sheppard, O.W. Webster, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4953 (1971).
- 20) O.W. Webster, D.R. Hartter, R.W. Begland, W.A. Sheppard, A. Cairncross, J. Org. Chem. 37, 4133 (1972).
- 21) R.W. Begland, D.R. Hartter, J. Org. Chem. 37, 4136 (1972).
- 22) R.W. Begland, D.R. Hartter, D.S. Donald, A. Cairncross, W.A. Sheppard, J. Org. Chem. 39, 1235 (1974).

- 23) T. Fukunaga, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3242 (1972).
- 24) F.D. Popp, J. Heterocycl. Chem. 9, 1399 (1972).
- 25) F.D. Popp, J. Heterocycl. Chem. 11, 79 (1974).
- 26) J.W. Thanassi, J. Org. Chem. 40, 2678 (1975).
- 27) R.E. Moser, J.M. Fritsch, T.L. Westman, R.M. Kliss,
C.N. Matthews, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5673 (1967).
- 28) J.P. Ferris, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4976 (1965).
- 29) W. Ruske, E. Ruske, Chem. Ber. 91, 2496 (1958).
- 30) J.P. Ferris, L.E. Orgel, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3831 (1966).
- 31) D.A. Long, W.O. George, A.E. Williams, Proc. Chem. Soc.
1960, 285.
- 32) W.N. Lipscomb, B.R. Penfold, Tetrahedron Letters 6, 17 (1960).
- 33) J.P. Ferris, R.W. Trimmer, J. Org. Chem. 41, 13 (1976).
- 34) Y. Ohtsuka, J. Org. Chem. 41, 629 (1976).
- 35) Y. Ohtsuka, J. Org. Chem. 41, 713 (1976).
- 36) K.B. Wiberg, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5371 (1954).
- 37) R. Bonnett in "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond",
Interscience Publishers, New York, 1970.
- 38) L.J. Bellamy, P.E. Rogasch, Proc. Roy. Soc. 257 (A), 98 (1960);
C.A. 54, 23831a (1960).
- 39) J.E. Kovacic, Spectrochim. Acta 23A, 183 (1967).
- 40) P. Teyssie, J.J. Charette, Spectrochim. Acta 19, 1407 (1963).
- 41) H.H. Jaffé, S.J. Yeh, R.W. Gardner, J. Mol. Spectr. 2,
120 (1958).
- 42) H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 381 (1960).
- 43) H.H. Jaffé, M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet
Spectroscopy", John Wiley and Sons, New York, 1962.
- 44) H. Günther, "NMR-Spektroskopie", G. Thieme Verlag, Stuttgart,
1973.
- 45) A.M. Bellocq, C. Perchard, A. Novak, M.L. Josien, J. Chim. Phys.
62, 1334 (1965).
- 46) K.J. Morgan, J. Chem. Soc. 1961, 2343.
- 47) T. Hayashi, H. Midorikawa, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.
(Tokyo) 58, 139 (1964); C.A. 62, 10317f (1965).
- 48) G. Uray, E. Ziegler, Z. Naturforsch. 30b, 245 (1975).
- 49) D.J. Elias, R.G. Gillis, Aust. J. Chem. 19, 251 (1966).
- 50) J.H. Bowie et al., Aust. J. Chem. 21, 2021 (1968).
- 51) J.E. Kuder et al., J. Org. Chem. 40, 875 (1975).
- 52) V. Hanus et al., Org. Mass Spectrom. 10, 448 (1975).
- 53) D.J. Curran, S. Siggia in "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen
Double Bond", Interscience Publishers, New York, 1970.

- 54) M. Fischer, C. Djerassi, Chem. Ber. 99, 1541 (1966).
- 55) F.W. McLafferty, Analyt. Chem. 31, 477 (1959).
- 56) M.M. Bursey, F.W. McLafferty, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4484 (1966).
- 57) J.H. Bowie et al., J. Chem. Soc. (B) 1967, 621.
- 58) H.A. Staab, "Einführung in die theoretische organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1964.
- 59) D. Johnston, D.M. Smith, Org. Mass Spectrom. 9, 789 (1974).
- 60) R.P. Linstead, E.G. Noble, J.M. Wright, J. Chem. Soc. 1937, 911.
- 61) H. Volkmann, "Handbuch der Infrarot-Spektroskopie", Verlag Chemie, Weinheim, 1972.
- 62) G.C. Percy, D.A. Thornton, J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 3369 (1972).
- 63) G.O. Dudek, E.P. Dudek, Chem. Comm. 19, 464 (1965).
- 64) G.O. Dudek, R.H. Holm, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3914 (1961).
- 65) J.M. Smith in "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", Interscience Publishers, New York, 1972.
- 66) F. Kehrer, Chimia 28, 173 (1974).
- 67) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Angew. Chem. 1, 86 (1974).
- 68) M. Green, P.A. Tasker, J. Chem. Soc. (A) 1970, 3105.
- 69) M. Green, P.A. Tasker, J. Chem. Soc. (A) 1970, 2531.
- 70) R.H. Holm, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5632 (1960).
- 71) J. H. Burness, J.G. Dillard, L.T. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 97, 6080 (1975).
- 72) C.S. Marvel, N. Tarköy, J. Amer. Chem. Soc. 80, 832 (1958).
- 73) M.N. Patel, C.B. Patel, R.P. Patel, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 3868 (1974).
- 74) P. Pfeiffer et al., J. Prakt. Chemie 149, 217 (1937).
- 75) P. Pfeiffer, H. Glaser, J. Prakt. Chemie 153, 265 (1939).
- 76) A. van den Bergen, R.J. Cozens, K.S. Murray, J. Chem. Soc. (A) 1970, 3060.
- 77) C.S. Marvel, P.V. Bonsignore, J. Amer. Chem. Soc. 81, 2668 (1959).
- 78) C.S. Marvel, N. Tarköy, J. Amer. Chem. Soc. 79, 6000 (1957).
- 79) H.A. Goodwin, J.C. Bailar, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2467 (1961).
- 80) G.N. Schrauzer, Angew. Chem. 88, 465 (1976).
- 81) E.W. Abel, J.H. Pratt, R. Whelan, Inorg. Nucl. Chem. Letters 7, 901 (1971).
- 82) R.H. Bailes, M. Calvin, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1886 (1947).

- 3) G. Manecke, W.E. Wille, Makromol. Chem. 133, 61 (1970).
- 4) G. Manecke, W.E. Wille, G. Koßmehl, Makromol. Chem. 160, 111 (1970).
- 5) M. Härtel, G. Koßmehl, G. Manecke, W. Wille, D. Wöhrle, D. Zerpner, Angew. Makromol. Chem. 29/30, 307 (1973).
- 6) P. Pfeiffer, H. Saure, Ber. 74 B, 935 (1941).
- 7) H.W. Rothkopf, D. Wöhrle, DOS 2611697.2 (1976).
- 8) R. Weidenhagen, Ber. 69, 2263 (1936).
- 9) L.L. Zaika, M.M. Joullié, J. Heterocycl. Chem. 3, 289 (1966).
- 0) D.J. Curran, S. Siggia in "The Chemistry of the Cyano Group", Interscience Publishers, 1970, S. 194.
- 1) G. Helling, Dissertation (1975) im Fachbereich Chemie, Freie Universität Berlin.
- 2) G.C. Percy, D.A. Thornton, J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 3357 (1972).
- 3) E.M. Hodnett et al., J. Med. Chem. 14, 1115 (1971).
- 4) UV-Atlas of Organic Compounds, Butterworth, London, 1965.
- 5) A. Cornu, R. Massot, "Compilation of Mass Spectral Data", Heyden, London, 1966.
- 6) J.H. Beynon, R.A. Saunders, A.E. Williams, "The Mass Spectra of Organic Molecules", Elsevier, Amsterdam, 1968, S.312.
- 7) H.C.Hill, R.I. Reed, Tetrahedron 20, 1359 (1964).
- 8) J. Seibl, "Massenspektrometrie", Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1970.
- 9) H. Achenbach, K. Wallenfels, P. Neumann, Chem. Ber. 105, 1646 (1972).
- 00) Q.N. Porter, J. Baldas, "The Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds", Wiley-Interscience, New York, 1971.
- 01) K.H. Maurer et al., American Society for Mass Spectrometry, 19th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Atlanta (Georgia), 1971.
- 02) S.P. Lossing, J. Chem. Phys. 29, 1254 (1951).
- 03) D. Johnston, G.M.Smart, D.M. Smith, Org. Mass Spectrom. 11, 609 (1976).
- 04) M. Becke-Goehring, H. Hoffmann, "Komplexchemie", Springer-Verlag, Berlin, 1970.
- 05) R. Müller, Dissertation (1976) im Fachbereich Chemie, Freie Universität Berlin.
- 06) C.S. Marvel, S.A. Aspey, E. Dudley, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4905 (1956).
- 07) G.C. Percy, D.A. Thornton, Chimia 25, 194 (1971)

- 108) J.E. Kovacic, Spectrochim. Acta 23A, 183 (1967).
- 109) P. Teyssie, J.J. Charette, Spectrochim. Acta 19, 1407 (1963).
- 110) J.J. Charette, P. Teyssie, Spectrochim. Acta 16, 689 (1960).
- 111) G.C. Percy, D.A. Thornton, Inorg. Nucl. Chem. Letters 7, 599 (1971).
- 112) K.S. Patel, K.L. Rinehardt, J.C. Bailar, Org. Mass Spectrom. 4, 441 (1970).
- 113) W.C. Gilbert, L.T. Taylor, J.G. Dillard, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2477 (1973).
- 114) P.J. Brach, S.J. Grammatica, O.A. Ossana, L. Weinberger, J. Heterocycl. Chem. 1970, 1403.
- 115) J.A. Elvidge, R.P. Linstead, J. Chem. Soc. 1952, 5008.
- 116) P.F. Clark, J.A. Elvidge, R.P. Linstead, J. Chem. Soc. 1954, 2490.
- 117) P. Bamfield, P.A. Mack, J. Chem. Soc. (C) 1968, 1961.
- 118) W. Wolf, D.P. 945782 (1956).
- 119) L.G. Krolik, B.D. Vitkina, Mendeleev Chemistry Journal (Moskau) 11(1), 60 (1966).
- 120) M.E. Baguley, J.A. Elvidge, J. Chem. Soc. 1957, 709.
- 121) P.F. Clark, J.A. Elvidge, J.H. Golden, J. Chem. Soc. 1956, 4135.
- 122) P.F. Clark, J.A. Elvidge, R.P. Linstead, J. Chem. Soc. 1953, 3593.
- 123) J.A. Elvidge, R.P. Linstead, J. Chem. Soc. 1952, 5000.
- 124) S.V. Vinogradova, V.V. Korshak, B.V. Rozynov, S.A. Siling, Zh. Organ. Khim. 8, 1305 (1972).
- 125) D.I. Packham, Br. Polym. J. 2, 280 (1970).
- 126) S.V. Vinogradova, S.A. Siling, V.N. Solevev, V.V. Korshak, Zh. Organ. Khim. 10, 2437 (1974).
- 127) D.I. Packham, J.D. Davies, F.A. Rackley, Polymer 11, 533 (1970).
- 128) J.A. Elvidge, J.H. Golden, J. Chem. Soc. 1957, 700.
- 129) D.I. Packham, J.C. Haydn, Polymer 11, 385 (1970).
- 130) G. Manecke, D. Wöhrle, Makromol. Chem. 120, 192 (1968).
- 131) F. Sachs, Liebigs Ann. Chem. 365, 53 (1909).
- 132) D. Wöhrle, Advan. Polymer Sci. - Fortschr. Hochpolym. Forsch. 10, 35 (1972).
- 133) V.F. Borodkin, R.P. Smirnov, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 3, 915 (1960); C.A. 55, 9371/9372 (1961)
- 134) V.F. Borodkin, Zhur. Obsh. Khim. 30, 1547 (1960); C.A. 55, 1648 (1961).

- 135) L.M. Federov, R.P. Smirnov, N.A. Kolesnikov, M.I. Al'yanov, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol 15, 537 (1972).
- 136) V.F. Borodkin, R.P. Smirnov, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol 3, 718 (1960); C.A. 55, 3554/5 (1961).
- 137) F.D. Popp, J. Heterocycl. Chem. 11, 1 (1974).
- 138) F. H. Slinger, Brit. Pat. 799352 (1958); C.A. 53, 5298 (1959).

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Rothkopf, Hans-Werner
Geburtsdatum: 17. März 1947 in Düren-Arnoldsweiler

Schulbildung, Ausbildung und Beschäftigung:

April 1953 - April 1957	Volksschule Arnoldsweiler
April 1957 - März 1963	Kreisrealschule Düren (Mittlere Reife)
April 1963 - Februar 1966	"Gymnasium in Aufbauform für Real- schulabsolventen" am Einhard-Gymna- sium in Aachen
Seit April 1966	Studium der Chemie an der Freien Uni- versität Berlin
April 1969	Diplomvorprüfung
Januar 1971	Diplomhauptprüfung
Januar 1971 - Januar 1972	Diplomarbeit am Institut für Organi- sche Chemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Koßmehl und Herrn Prof. Dr. D. Wöhrle über das Thema "Anellier- te Pyrazinodinitrile und deren Umset- zung zu Tetrapyrazinoporphyraxinen"
Seit Februar 1972	Arbeiten zur vorliegenden Dissertation
Seit April 1971	Assistententätigkeit am Institut für Organische Chemie
Sonstige Interessen:	Betriebswirtschaftslehre und Mineralo- gie



